

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**Textilní fakulta**



**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**2012**

**Andrea Klápšťová**

# **TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

## **Textilní fakulta**

Studijní program: **B3107 Textil**  
Studijní obor: **3106-R004 Netkané textilie**

### **Výroba modifikovaných nanokompozitních materiálů kombinací elektrostatického zvlákňování a sprejování**

**Preparation of modified nanocomposite materials by combination of  
electrospinning and electrospraying**

Vypracovala: **Andrea Klápšťová**  
Vedoucí práce: **Ing. Petr Mikeš, Ph.D.**  
Konzultantka: **Ing. Julie Soukupová**

Počet stran: **64**  
Počet příloh: **5**

Datum odevzdání: **9. května 2012**

## **Zadání**

## **Prohlášení**

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

V Liberci, dne 9. května 2012

.....  
Andrea Klápšťová

## **Poděkování**

Ráda bych touto cestou poděkovala svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Mikešovi, Ph.D a konzultantce Ing. Julii Soukupové, za jejich vstřícnost, cenné rady, připomínky a odborné konzultace při řešení zadané problematiky. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Evě Košťákové, Ph.D za skvělou pomoc a odborné rady při práci s fullereny. Závěrem bych ráda poděkovala své rodině a především svému příteli za podporu během studia.

## **Anotace**

Tato bakalářská práce se zabývá výrobou modifikovaných nanokompozitních materiálů kombinací elektrostatického zvlákňování a rozprašování. V teoretické části práce jsou vysvětleny oba pojmy a shrnuty parametry ovlivňující proces elektrostatického rozprašování. Dále jsou zde definovány použité polymery a aktivní látky inkorporované do polymerního obalu a vysvětlen způsob enkapsulování těchto látek. Experimentální část se zabývá popisem použitých chemikálií a laboratorních zařízení, dále způsobem výroby polymerních nanočástic a enkapsulací aktivních látek do polymerního obalu technologií elektrostatického rozprašování. Následně je popsána výroba nanokompozitních materiálů kombinováním obou technologií.

**Klíčová slova:** Elektrospraying, Enkapsulace, Fullereny, Nanokompozitní materiály

## **Annotation**

This bachelor's thesis deals with preparation of modified nanocomposite materials by combinations of electrospinning and electrospraying. Theoretical part of work described both terms and summarized parameters influencing electrospraying process. The next was defined used polymers and active components incorporated into polymeric cover. Experimental part deals with described used chemicals, laboratory equipments, production of polymeric nanoparticles and encapsulation of active components into polymeric cover by electrospraying. Consequently was described production of nanocomposite materials by combination of both technologies.

**Keywords:** Electrospraying, Encapsulation, Fullerenes, Nanocomposite materials

# Obsah

Seznam zkratek.....	9
Seznam tabulek.....	11
Seznam grafů.....	11
Seznam obrázků.....	12
 <b>Úvod</b> .....	 14
 <b>1. Elektrostatické zvlákňování a rozprašování</b>	
1.1 Elektrostatické zvlákňování.....	15
1.2 Elektrostatické rozprašování.....	16
1.2.1 Historický přehled .....	16
1.2.2 Princip elektrostatického rozprašování.....	17
1.2.3 Parametry ovlivňující elektrostatické rozprašování .....	18
1.2.4 Plateau-Rayleighova nestabilita .....	24
1.2.5 Disperzní zákon .....	26
 <b>2. Použité látky</b>	
2.1 Polyvinylpyrrolidon (PVP).....	28
2.2 Polyvinylalkohol (PVA).....	29
2.3 Poly( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL) .....	30
2.4 Fullereny .....	30
2.4.1 Struktura a vlastnosti fullerenů.....	31
2.4.2 Aplikace.....	32
 <b>3. Aplikace elektrosprayingu</b>	
3.1 Elektrostatický tisk .....	33
3.2 Enkapsulace .....	34

#### **4. Praktická část - výroba nanokompozitních materiálů**

4.1	Použité chemikálie.....	36
4.1.1	Polyvinylpyrrolidon.....	37
4.1.2	Polyvinylalkohol.....	37
4.1.3	Poly( $\epsilon$ -kaprolakton).....	37
4.1.4	Ethylalkohol.....	37
4.1.5	Isopropylalkohol.....	38
4.1.6	Fullereny.....	39
4.2	Použitá laboratorní zařízení, přístrojová technika .....	40
4.2.1	Zařízení pro elektrostatické rozprašování z tyčky.....	40
4.2.2	Zařízení pro kombinaci elektrostatického rozprašování a zvlákňování.....	41
4.2.3	Rastrovací elektronový mikroskop Phenom.....	42
4.2.4	Obrazový analyzátor NIS-Elements AR 3.1.....	42
4.2.5	Ramanova spektroskopie.....	42
4.2.6	Měření povrchového napětí.....	43
4.2.7	Měření viskozity.....	43
4.3	Hledání vhodného média pro elektrospraying.....	43
4.3.1	Rozprašování 4% roztoku PVA.....	43
4.3.2	Rozprašování roztoků polyvinylpyrrolidonu.....	45
4.3.3	Analýza vzorků rastrovacím elektronovým mikroskopem.....	47
4.4	Enkapsulace částic do polymeru.....	50
4.4.1	Analýza vzorků rastrovacím elektronovým mikroskopem.....	51
4.4.2	Analýza inkorporovaných částic .....	52
4.5	Kombinace elektrospinningu a elektrosprayingu .....	52
4.5.1	Kombinace technologií s kolektorem.....	53
4.5.2	Kombinace technologií bez kolektoru.....	55
	<b>Závěr.....</b>	<b>58</b>
	<b>Literatura .....</b>	<b>59</b>
	<b>Seznam příloh.....</b>	<b>64</b>



## Seznam zkratek

$[\eta]$	limitní viskozitní číslo [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
$a$	kapilární délka [m]
$A$	amplituda vlny [m]
$a'$	konstanta pro stanovení dynamické viskozity [-]
$A_1$	jednotková plocha [ $\text{m}^2$ ]
$Be$	Berryho číslo [ $\text{cm}^3 \cdot \text{l}^{-1}$ ]
$c$	koncentrace roztoku [ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ]
$C$	chemická značka pro uhlík
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	ethylalkohol
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	isopropylalkohol
$\text{Co}$	z angl. corporation, společnost
$\text{Cs}$	chemická značka pro cesium
$E_0$	intenzita elektrického pole [ $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
$E_c$	kritická intenzita elektrického pole [ $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
E-jet	z angl. electrohydrodynamic jet, elektrostatický tisk
$F$	síla [N]
$F_c$	kapilární síla [N]
$G$	elektrická vodivost [ $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
$g$	gravitační zrychlení [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ]
$\text{HA}$	hydroxyapatit
$\text{HIV}$	z angl. Human Immunodeficiency Virus, virus lidské imunitní nedostatečnosti
hm. %	hmotnostní procento
$k$	vlnový vektor [ $\text{m}^{-1}$ ]
$K$	chemická značka pro draslík
$K'$	konstanta pro stanovení dynamické viskozity [-]
$k_H$	Hugginsův koeficient [-]
$\text{kV}$	kilovolt
$l$	délka [m]
$m$	hmotnost [kg]
$M$	hmotnostní molekulová hmotnost [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$\text{NO}_2$	nitrosloučenina
$o$	obvod kruhu [m]
$\text{OH}$	hydroxylová skupina
$p_c$	kapilární tlak [Pa]
PCL	poly( $\epsilon$ -kaprolakton)
PVA	polyvinylalkohol
PVP	polyvinylpyrrolidon
$r$	poloměr [m]
$R$	vzdálenost konců polymerního řetězce [m]
Rb	chemická značka pro rubidium
SEM	z angl. scanning electron microscope, rastrovací elektronový mikroskop
$t$	čas [s]
$W$	práce [J]
$W_A$	povrchová energie [ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
$\gamma$	povrchové napětí [ $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
$\epsilon_0$	permitivita vakua [ $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
$\eta_{\text{SP}}$	specifická viskozita [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ]
$\theta$	úhel [rad]
$\kappa$	křivost [ $\text{m}^{-1}$ ]
$\lambda_e$	délka sloupce kapaliny [m]
$\xi$	vertikální výchylka [m]
$\rho$	hustota [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]
$u$	šířka [m]
$\omega$	kruhová frekvence [ $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

## Seznam tabulek

Tab. 1	Povrchová napětí rozpouštědel.....	21
Tab. 2	Rychlost vypařování rozpouštědel.....	23
Tab. 3	Porovnání vlastností ethylalkoholu a isopropylalkoholu.....	38
Tab. 4a	Porovnání parametrů výsledných částic PVP rozpuštěných v ethanolu.....	47
Tab. 4b	Porovnání parametrů výsledných částic PVP rozpuštěných v isopropanolu....	48
Tab. 5	Porovnání velikosti částic čistých fullerenu C60 a C60 s OH modifikací.....	51
Tab. 6	Technologické parametry při kombinaci procesů s kolektorem.....	53
Tab. 7	Srovnání průměrů částic ve vlákenné vrstvě .....	55

## Seznam grafů

Graf 1	Závislost průměru částic na koncentraci roztoku .....	50
--------	---	----

## Seznam obrázků

Obr. 1	Schéma elektrostatického rozprašování z jehly.....	16
Obr. 2	Schéma stabilní a nestabilní zóny.....	24
Obr. 3	Padající sloupec kapaliny s pravidelnými poruchami [39].....	25
Obr. 4	Zachování stejné hodnoty objemu válce a kapky při jeho rozpadu [19] .....	26
Obr. 5	Strukturní vzorec PVP.....	28
Obr. 6	Výroba PVP.....	29
Obr. 7	Strukturní vzorec PVA.....	29
Obr. 8	Strukturní vzorec PCL [47] .....	30
Obr. 9	Planární graf fullerenu $C_{60}$ s pětiúhelníkovou základnou [51] .....	31
Obr. 10	Schéma zařízení pro elektrostatický tisk.....	34
Obr. 11	Morfologické typy kapsulí: a) a b) typ jádro/plášť, c) matricová mikrokapsule, d) vícejaderný typ.....	35
Obr. 12	Strukturní vzorec ethanolu.....	37
Obr. 13	Strukturní vzorec isopropylalkoholu.....	38
Obr. 14	Porovnání fullerenů: a) $C_{60}$ bez úprav b) $C_{60}$ s OH modifikací.....	39
Obr. 15	Zařízení pro elektrostatické rozprašování z tyčky.....	40
Obr. 16	Zařízení pro kombinaci elektrostatického rozprašování a zvlákňování.....	41
Obr. 17	Slinutá vrstva polymerního roztoku .....	44
Obr. 18	Snímky SEM: a) patrná fólie, zvětšeno 3500x, b) rozpuštěná vlákna PCL, zvětšeno 8000x.....	45
Obr. 19	Snímky SEM: Tvorba slinuté vrstvy při nedostatečném odpaření rozpouštědla a) zvětšeno 10 000x b) zvětšeno 3000x.....	46
Obr. 20	Snímky SEM: Částice PVP rozpuštěné v ethanolu při koncentraci: a) 5% b) 10% c) 15%. Zvětšeno 10 000x.....	48
Obr. 21	Snímky SEM: Částice PVP rozpuštěné v isopropanolu při koncentraci: a) 5% b) 10% c) 15%. Zvětšeno 10 000x.....	49
Obr. 22	Snímky SEM: a) fullereny $C_{60}$ OH b) fullereny $C_{60}$ . Zvětšeno 10 000x.....	51
Obr. 23	Porovnání vzorků: a) 5% roztok PVP s patrným bílým kruhem naprášených částic b) 5% PVP a 1,25 hm. % fullerenů $C_{60}$ OH vytvářející hnědou kombinaci.....	52

Obr. 24 Snímky SEM: Nanokompozitní vrstvy s kolektorem. a) částice 1,25 hm. % C60 OH v 5% PVP + vlákna 10% PVA b) částice 1,25 hm. % C60 v 5% PVP + vlákna 10% PVA , c) částice 1,25 hm. % C60 OH v 5% PVP + vlákna 14% PCL d) částice 1,25 hm. % C60 v 5% PVP + vlákna 14% PCL. Zvětšeno 5000x.....	54
Obr. 25 Kombinace elektrospinningu a elektrosprayingu bez použití kolektoru.....	56
Obr. 26 Snímky SEM: Nanokompozitní vrstvy 5% roztoku PVP a 10% roztoku PVA bez kolektoru. a) zvětšeno 1000x, b) zvětšeno 2000x, c) zvětšeno 5000x d) zvětšeno 10 000x.....	57

## Úvod

Současné trendy v oblasti nanotechnologií vedou k vývoji nových materiálů, splňujících co nejlépe požadavky pro jejich využití v konkrétní sféře lidské činnosti. Zdravotnictví, biomedicína a elektronika jsou v dnešní době jedny z hlavních oblastí tohoto výzkumu. Vysoký potenciál v uvedených oborech mají také nanokompozitní materiály. Jejich jedinečné vlastnosti získané kombinací více složek mohou vykazovat množství výhod. Snahou této práce je spojení technologií elektrostatického zvlákňování a rozprašování za vzniku zcela nového materiálu. Dispergace aktivních látek přímo ve zvlákňovaném roztoku a následné elektrostatické zvlákňování dovolují využití pouze přibližně 2 hm. % aktivních látek z celkové směsi. Při vyšší koncentraci dochází k nadměrnému zvýšení viskozity a roztok již nelze elektrostaticky zvlákňovat. Tato skutečnost byla inspirací pro vývoj nového materiálu, který by dovozoval umístění většího množství aktivních látek do materiálu za účelem zvýšení jejich účinnosti.

Cílem této práce je nalezení vhodné kombinace aktivních látek, obalového materiálu a nanovláknenného systému pro vytvoření požadované struktury. Záměrem této struktury je dosažení vhodné proliferace buněčného materiálu směrem do hloubky. Pro inkorporaci částic do mezivláknenných prostor bylo třeba, aby částice s aktivními látkami dosahovaly submikronových rozměrů. Proto byla při hledání vhodného polymerního obalu kladena velká pozornost na schopnost materiálu vytvářet částice v ideálním případě v řádech nanometrů. Elektrostatické rozprašování umožňuje enkapsulovat aktivní látky do biokompatibilního polymeru a následně zajistit jejich homogenní distribuci. Této skutečnosti lze následně využít pro řízené dodávání léčiv. Zároveň při inkorporaci nanočástic do mezivláknenných prostor je možné materiál rozšířit o další látky zvlákněné z polymerní disperze. Tyto látky mohou být buď stejné nebo jiné povahy a mohou se vzájemně doplňovat.

# **Kapitola 1**

## **Elektrostatické zvlákňování a rozprašování**

V této kapitole jsou vysvětleny jednotlivé pojmy související s elektrostatickým zvlákňováním a rozprašováním. Vzhledem k velkému počtu publikací zabývajících se elektrostatickým zvlákňováním je většina pozornosti věnována v pořadí druhé zmíněné technologii. Zhodnoceny jsou zde především parametry ovlivňující výsledný proces a dále fyzikální principy popisující tvorbu kapky a samo-organizaci hladiny při elektrostatickém rozprašování a zvlákňování.

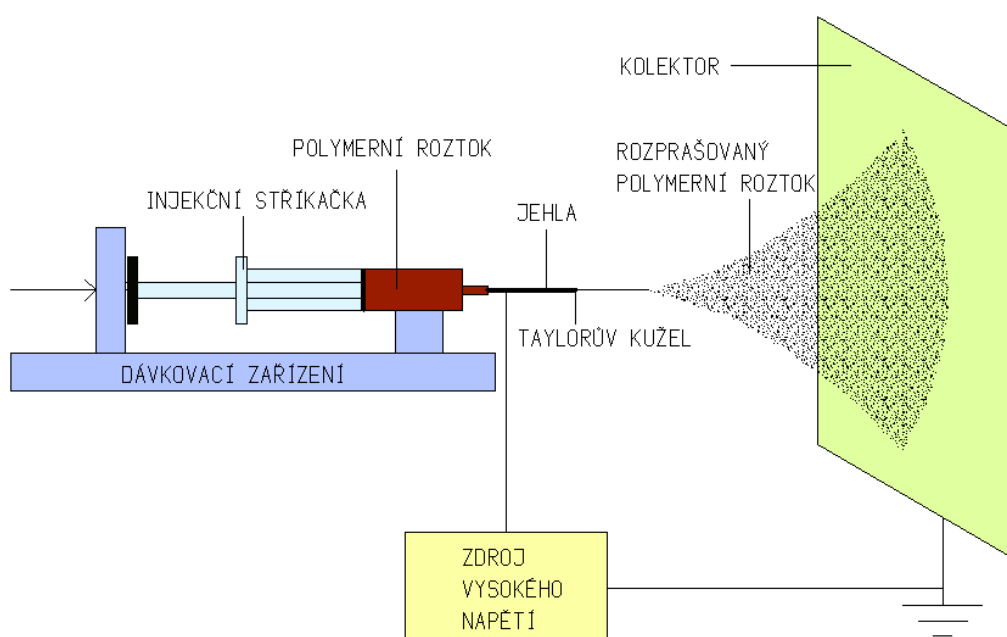
### **1.1 Elektrostatické zvlákňování**

Technologie elektrostatického zvlákňování, dále označovaná jako elektrospinning, se zabývá přípravou nanovláknenných vrstev. Využívá se při ní účinku elektrostatických sil, které umožňují vytvoření velmi tenkých vláken z polymerního roztoku nebo taveniny. Polymerní roztok je používán častěji, z důvodu jeho nižší viskozity, která umožňuje výrobu jemnějších vláken. Vytvořená vlákna mají tloušťku řádově v mikrometrech až nanometrech a větší měrný povrch, než vlákna vyrobená většinou konvenčních metod zvlákňování. Proces byl již popsán v mnoha pracích [1, 2].

V laboratorních podmínkách se nejčastěji používá zvlákňování pomocí jehly nebo tyčky díky jednoduché manipulaci. Tento postup dokáže vyrobit pouze 0,1 – 1 g vláken za hodinu. K výrobě většího množství nebo průmyslového využití byla vyvinuta metoda zvlákňování z volné hladiny pomocí válečku smáčeného roztokem polymeru, nazývaná Nanospider [3].

## 1.2 Elektrostatické rozprašování

Elektrostatické rozprašování neboli elektrospraying je metoda odvozená z procesu elektrostatického zvlákňování. Umožňuje výrobu velmi jemných částic z polymerního roztoku. Výrobní zařízení je stejné jako u elektrospinningu a může mít několik variant. Jednoduchý princip elektrosprayingu pomocí injekční stříkačky je znázorněn na obr. 1. Dosahované rozměry částic mohou být nižší než  $1\text{ }\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$ . Takto vyrobené částice mají široké uplatnění ve zdravotnictví, automobilovém průmyslu a dalších odvětvích [4].



*Obr. 1 Schéma elektrostatického rozprašování z jehly*

### 1.2.1 Historický přehled

První počátky studií elektrosprayingu sahají až do konce 16. století. Tehdy anglický vědec W. Gilbert, zabývající se převážně zkoumáním elektřiny a magnetismu, poprvé pozoroval, že v přítomnosti elektricky nabitého kousku jantaru se kapka vody deformuje do tvaru kužele. Gilbert sice nezaznamenal žádné další jevy spojené s rozprašováním kapalin, přesto je tento úkaz první zmínkou spojenou s elektrosprayingem [5].



Později, v roce 1882, definoval L. Rayleigh jev, dnes známý jako Rayleighův limit. Rayleigh teoreticky odhadl maximální velikost náboje, kterému je schopna kapalná kapička definovaného rozměru odolat. Po překročení této limitní hodnoty je z kapičky možné vytvářet jemné trysky [6]. O sto let později byla jeho teorie experimentálně podložena [7]. V roce 1914 popsal J. Zeleny chování kapiček na konci skleněné kapiláry. Tato práce představovala experimentálně podložené teorie pro různé režimy elektrostatického rozprašování [8]. Na základě Rayleighovy analýzy z roku 1882 vytvořil Zeleny zprávu, zkoumající tzv. Rayleighovu nestabilitu v nových experimentálních studiích výroby a chování nabitých kapiček [9]. O několik let později zachytil Zeleny první snímky tvorby kapalného kuželu z kapky [10].

V letech 1964 až 1969 G. I. Taylor vytvořil teoretický přehled elektrostatického rozprašování. Taylor vymodeloval tvar kužele vytvořeného kapičkou kapaliny, na kterou působí elektrostatického pole. V dnešní době je tento tvar kapky známý jako Taylorův kužel [11, 12, 13]. Na tyto badatele navázalo do dnešní doby mnoho vědců. Například R. P. A. Hartman zkoumal v roce 2000 mechanismus rozpadu proudu kapaliny pomocí kamery s vysokou rozlišovací schopností. Svůj výzkum zakončil shrnutím, že mechanismus rozpadu proudu kapaliny závisí na poměru elektrického normálového napětí a silách povrchového napětí [14].

### **1.2.2 Princip elektrostatického rozprašování**

Podstata procesu spočívá ve využití elektrostatického pole mezi dvěma protilehlými nabitými elektrodami. Jednu z nich tvoří rozprašovací zařízení, druhou pak uzemněný nebo opačně nabitý kolektor. Tím je obvykle deska sloužící k zachytávání vzniklých částic. Rozprašovacím zařízením může být například úzká kapilára z vodivého materiálu. Kapalina procházející nabitou kapilárou získá elektrický náboj potřebný k tvorbě kapiček. Na jejím ústí dochází k vytvoření tzv. Taylorova kužele. Tento jev je způsoben soustředěním sil ve vrcholu kapiláry. Patří sem síly viskozitní, mezipovrchové, Coulombovské a popř. odstředivé. Kapalina letící z kapiláry směrem ke kolektoru je vystavena účinkům elektrostatického pole. Proud kapaliny je díky těmto silám přetvářen na velmi jemné kapičky. Ještě před dopadem však dochází k odpařování rozpouštědla. Na kolektor již dopadají pouze suché částice polymeru submikronových rozměrů [3, 4].

### 1.2.3 Parametry ovlivňující elektrostatické rozprašování

Všeobecné parametry ovlivňující vlastnosti vyrobených částic se dají rozdělit na procesní a systémové. Mezi procesní patří intenzita elektrostatického pole, rychlost dávkování a koncentrace polymerního roztoku, vzdálenost a tvar elektrod, rychlost vypařování rozpouštědla, klimatické podmínky (např. teplota, relativní vlhkost vzduchu apod.). Do systémových může být zařazena molekulová hmotnost polymeru, polydisperzita, tvar makromolekuly, vlastnosti roztoku (viskozita, elektrická vodivost, povrchové napětí, teplota apod.) [15].

Velikost vyrobených částic a jejich distribuční křivka je do jisté míry ovlivnitelná rychlostí dávkování polymeru (při rozprašování z jehly) a intenzitou napětí. Vliv viskozity je také podstatný. Pokud by viskozita polymerního roztoku byla příliš vysoká, nedocházelo by k tvorbě kapiček, ale vytvářela by se jemná vlákna. Proces by přecházel v elektrospinning. O skutečnosti, zda se ve výsledném procesu vytvoří kapičky nebo vlákna, rozhoduje několik parametrů. Nejzákladnějšími jsou molekulová hmotnost polymeru, typ polymerního řetězce, stupeň zapletení řetězců a druh rozpouštědla (především jeho rychlost vypařování) [16].

#### Viskozita

Viskozita je fyzikální veličina, která vyjadřuje odpor materiálu vůči toku. V případě polymerních roztoků není tato hodnota konstantní a souvisí s koncentrací roztoku. Čím vyšší bude koncentrace, tím vyšší bude hodnota viskozity [17]. Specifickou viskozitu homogenních roztoků lineárních polymerů popisuje Hugginsova rovnice (1), ve které  $[\eta]$  je limitní viskozitní číslo,  $c$  je koncentrace polymeru a  $k_H$  je Hugginsův koeficient [18, 19].

$$\eta_{sp}(c) = [\eta]c + k_H([\eta]c)^2 + \dots \quad (1)$$

Součin limitního viskozitního čísla (LVČ) a koncentrace polymeru se nazývá Berryho číslo  $Be = [\eta]c$  [20]. Toto číslo souvisí s počtem zapletených řetězců. U zředěných polymerních roztoků, kde se řetězce navzájem nepřekrývají, může být hodnota tohoto čísla rovna přibližně jedné [19].

Vztah (1) platí velmi dobře pro roztoky s nízkou koncentrací, tedy malou hodnotu  $Be$  [19]. Kapičky se z polymerního roztoku tvoří v případě, že hodnota Berryho čísla nepřekročí kritickou hodnotu pro konkrétní polymer [16]. Limitní viskozitní číslo  $[\eta]$  souvisí s několika parametry. Jedním z nich je střední kvadratická odchylka vzdálenosti konců  $(R^2)^{3/2}$  lineárního polymerního řetězce, složeného z  $x$  monomerů dle Fox-Floryho rovnice (2) [19, 21].

$$[\eta] \approx \frac{(R^2)^{3/2}}{x} \quad (2)$$

Dále LVČ souvisí s molekulovou hmotností polymeru  $M$  dle Mark-Houwink-Sakuradaova vztahu (3) [22]. Kde  $K'$  a  $a'$  jsou bezrozměrné konstanty závislé na typu polymeru, typu rozpouštědla a teplotě [23].

$$[\eta] = K' M^{a'} \quad (3)$$

Polymery s vyšší molekulovou hmotností mají větší délku řetězců a mohou se snadněji zaplést, čímž se zvyšuje viskozita roztoku. Vysoká viskozita je pro proces rozprašování nežádoucí. Z tohoto důvodu je vhodné používat roztoky s nižší molekulovou hmotností nebo nižší koncentrací polymeru [16].

### **Povrchové napětí**

Mezifázové neboli povrchové napětí je definováno jako tečná síla, působící ve směru povrchu na jednotku délky. V podstatě je to důsledek vzájemných interakcí přitažlivých sil mezi molekulami, které působí při povrchu kapaliny [24]. Snahou kapalin je zaujmout stav s minimální energií, z čehož vyplývá tvar s minimálním povrchem. Při stejném objemu těles má nejmenší povrch koule, proto se molekuly snaží tuto formu zaujmout. Proces elektrosprayingu je označován jako přetahování mezi elektrickými a kapilárními silami [25]. Povrchové napětí je možné popsat pomocí modelu mřížky s konstantní teplotou. Každá buňka v mřížce je obsazena jednou ze dvou druhů tekutin. Mezi různými druhy tekutin je různé vzájemné energetické ovlivňování, které však působí pouze mezi sousedními buňkami. Interakční energie mezi buňkami stejné povahy je menší než interakční energie mezi různými druhy buněk [19].

Model mřížky má, stejně jako kapaliny, tendenci minimalizovat svou volnou energii. Vyšší energetická bilance na rozhraní dvou různých buněk zapříčiňuje zvýšení celkové energie systému. Tento jev je přítomen u každého rozhraní fází nezávisle na fyzikálním stavu materiálu [19].

Povrchová energie  $W_A$ , je energie potřebná ke zvětšení mezifází o jednotkovou plochu. Její definici uvádí následující vztah [19].

$$W_A \equiv \frac{W}{A_1} = \frac{F}{v} \equiv \gamma \quad (4)$$

Kde  $W$  je práce vykonaná silou  $F$ , posunutím o délku  $l$  ( $W=Fl$ ) a  $A_l$  je jednotková plocha působení se šířkou  $v$  a délkou  $l$  ( $A_l=vl$ ). Rovnice zároveň definuje povrchové napětí  $\gamma$ , jako sílu  $F$  působící na jednotkové délce v trojrozměrné soustavě. Jestliže rozdělíme idealizovanou kulovitou kapku o poloměru  $r$  podél její osy na dvě stejné části, bude lineární síla povrchového napětí podél obvodu kapky vytvářet celkovou kapilární sílu  $F_c$  (5), která se snaží spojit obě polokoule dohromady [19].

$$F_c = 2\pi r \gamma \quad (5)$$

Tuto snahu o spojení dvou částí způsobuje kapilární neboli Laplaceův tlak  $p_c$ .

$$p_c = \frac{F}{\pi r^2} = \frac{2\gamma}{r} \quad (6)$$

Pro zjednodušení jsou používány následující zobecněné výrazy. Vztah pro kapilární sílu  $F_c$ , má tvar:

$$F_c = o\gamma \cos\theta \quad (7)$$

kde  $\theta$  představuje úhel styku mezi vektorem představujícím povrchové napětí a rovinou obvodu kruhu  $o$ . Laplace-Youngův vztah (8) zobecňuje kapilární tlak  $p_c$ , způsobený libovolně křivočarým kapalným povrchem, jako součin povrchového napětí  $\gamma$  a součtu dvou hlavních křivosti  $\kappa_1$  a  $\kappa_2$  [19].

V případě koule o poloměru  $r$ , mají obě hlavní křivosti  $\kappa_1$  a  $\kappa_2$  stejné hodnoty.

$$p_c = \gamma (\kappa_1 + \kappa_2) \quad (8)$$

Křivost kružnice je definována jako  $\kappa = 1/r$ . Při součtu obou stejných křivostí dostaneme  $\kappa_1 + \kappa_2 = 2/r$ . Tento výraz je v souladu se vztahem (6) [19]. Více informací o povrchovém napětí a kapilárním tlaku popisují například A. W. Adamson [26] a E. D. Shchukin [27].

Při elektrospinningu je nízké povrchové napětí předpokladem pro tvorbu malých aerosolových kapiček. Nadměrně vysoké povrchové napětí má na proces rozprašování velmi negativní vliv. Američan D. P. H. Smith ve svém výzkumu [28] pozoroval, že pokud povrchové napětí kapaliny překročí hodnotu 50 mN/m, nemůže již být elektrostaticky rozprašována [4]. V tab.1 jsou pro přehlednost uvedena povrchová napětí vybraných rozpouštědel.

*Tab. 1 Povrchová napětí rozpouštědel [29]*

Název rozpouštědla	Povrchové napětí [mN/m]
dietyleter	16,40
ethanol	22,55
methanol	22,70
aceton	23,30
isopropylalkohol	20,8
n-propylalkohol	23,7
benzen	28,90
voda	72,75

## **Elektrická vodivost**

Elektrická vodivost je definována jako schopnost materiálu vést elektrický proud. Vodivost kapaliny je podstatná pro samotnou tvorbu částic. Jak popisuje V. G. Drozin ve svém experimentu [30] hraniční hodnota vodivosti, kdy je ještě možné kapalinu rozprašovat, je  $10^{-12}$  S/m. V případě nižší vodivosti se kapalina chová jako izolant, kterým neprochází elektrický proud. Při zvyšování elektrického napětí nemůže vytvářet kónusy a směřovat k opačně nabitým elektrodám. Elektrickou vodivost roztoku je možné zvýšit přidáním aditiv jako jsou minerální soli nebo karboxylové kyseliny. Přílišné zvýšení vodivosti přidáním solí, však může vést ke zvětšování průměru vzniklých částic. Ideální hodnota vodivosti pro rozprašování se v dnešní době pohybuje v rozsahu  $10^{-4}$  -  $10^{-8}$  S/m. Toto rozmezí zaručuje při vhodných podmínkách výrobu částic malých průměrů [4].

## **Intenzita elektrostatického pole**

Tento parametr do jisté míry ovlivňuje velikost částic. Pro formování kapiček je třeba dosažení určité intenzity elektrostatického pole působící na polymerní roztok. Jeho postupným zvyšováním dochází k vytváření Taylorových kuželů a následnému rozprašování kapiček z kapalného povrchu. Další zvyšování intenzity vede ke zvětšování průměru vzniklých částic [4].

## **Rychlost vypařování**

Rychlost vypařování ovlivňuje ve značné míře vlastnosti výsledných částic a souvisí se vzdáleností elektrod. Během letu kapiček od kapiláry směrem ke kolektoru musí dojít k odpaření rozpouštědla. Pokud by vzdálenost mezi elektrodami byla příliš malá, rozpouštědlo by se nestihlo odpařit a na kolektor by dopadaly částice obalené rozpouštědlem. Následně by docházelo k vytváření slinuté vrstvy, či tvorbě velkých kapiček. S vyšší rychlostí odpařování rozpouštědla je možné použít menší vzdálenost elektrod. V případě příliš velké vzdálenosti by mohlo dojít k poklesu intenzity elektrostatického pole [3].

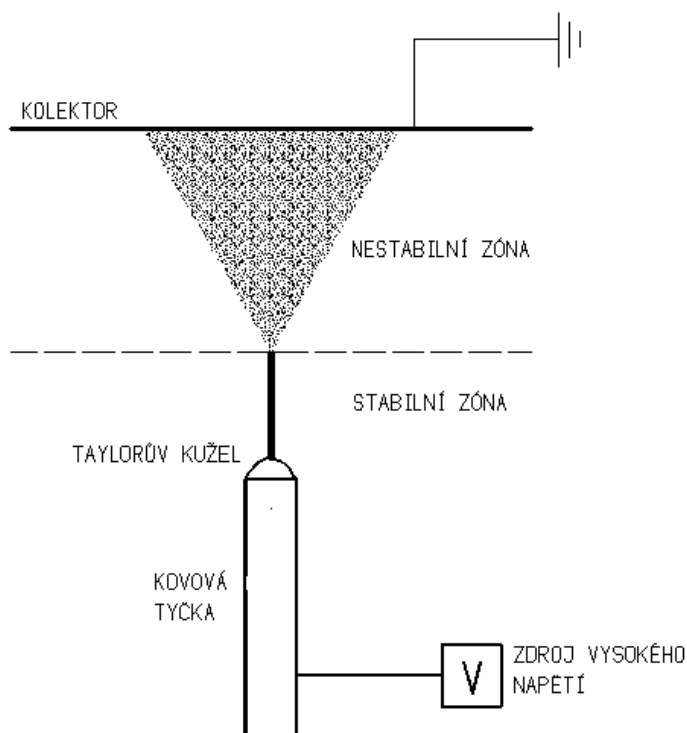
Rychlost vypařování neboli odpařivost je definována jako míra těkavosti rozpouštědla. Vyjadřuje se buď v jednotkách času nebo jako poměrné číslo. Toto číslo získáme poměrem času potřebného k odpaření zkoušeného rozpouštědla a časem potřebným k odpaření určitého normovaného rozpouštědla. Zpravidla se poměrná odpařivost vztahuje na bezvodný ethylether, případně aceton nebo xylen. Tab. 2 vykazuje vzestupné seřazení poměrné odpařivosti rozpouštědel vztažené na odpařivost ethyletheru. Rozpouštědla můžeme rozdělit dle poměrné odpařivosti na snadno těkavá (poměrná odpařivost menší než 8), středně těkavá (v rozmezí 8-15), pomalu těkavá (mezi 15-50) a velmi pomalu těkavá (nad 50) [31]. Poměrná odpařivost destilované vody k ethyletheru byla zjišťována experimentálně, jelikož literatura tuto hodnotu neuvádí. Pokus byl proveden následujícím způsobem. Na filtrační papír umístěný vodorovně na kovovém kruhu ve stojanu bylo z pipety kápnuto 0,5 ml chemicky čistého ethyletheru a byl měřen čas, za jakou nebyly na papíru patrné stopy kapky. Stejným způsobem byl změřen čas, za jaký se odpařila voda. Následně byla vyjádřena poměrná odpařivost.

*Tab. 2 Rychlost vypařování rozpouštědel [31]*

Název rozpouštědla	Poměrná odpařivost k ethyletheru
ethylether	1
aceton	2,1
benzen	3
methanol	6,3
ethanol	8,3
isopropylalkohol	10,5
n-propylalkohol	17
amylacetát	24
n-butylalkohol	33
destilovaná voda	107

### 1.2.4 Plateau-Rayleighova nestabilita

Při procesu elektrostatického rozprašování můžeme prostor mezi elektrodami, kde probíhá tvorba kapiček rozdělit na dvě části, a to na tzv. zónu stabilní a nestabilní. Obr. 2 znázorňuje obě uspořádání. Ve stabilní oblasti dochází k vytváření proudu polymerního roztoku, který má velmi malý průměr. Také se tato část označuje jako zóna Rayleighovy nestability. Při překročení kritické hodnoty stability, dochází k rozprašování polymerního roztoku a přechodu do zóny nestabilní [15, 32].

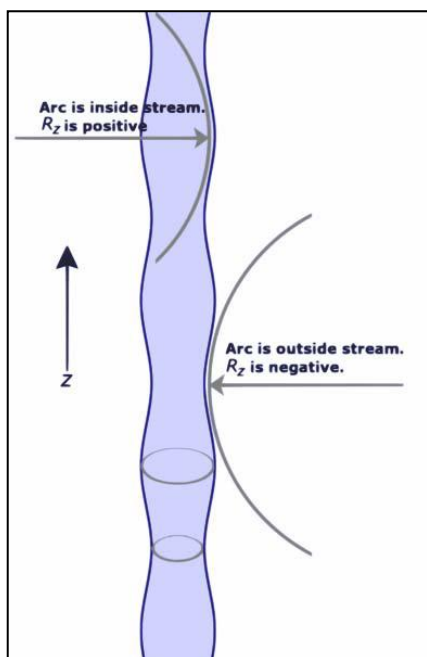


*Obr. 2 Schéma stabilní a nestabilní zóny*

Tento jev zaznamenal poprvé v roce 1873 J. Plateau a později fyzikálně podložil L. Rayleigh. Běžně jej můžeme pozorovat u vodovodního kohoutku. Kapalinový sloupec o konstantním průměru padá svisle dolů, přitahován gravitační silou. Délka sloupce kapaliny se zvyšuje a dosahuje kritické hodnoty. V této kritické hodnotě, ztrácí kapalina svůj válcový tvar a rozkládá se do kulovitých útvarů. Příčina je způsobena v první řadě silami povrchového napětí [32]. Plateau zaznamenal vznik nestabilit, když délka sloupce kapaliny překonala přibližně 3,13 krát jeho průměr. Nestability kapalin jsou způsobeny existencí malých výchylek nebo vnějších poruch, které exponenciálně narůstají a vytváří nestabilní soustavu [33].



Se zvětšující se amplitudou dochází ke změnám poloměrů křivosti. Válec tak má ztenčené sekce s vyšším tlakem a vypouklé sekce s nižším tlakem. V důsledku tlakového spádu se začnou tvořit kapky. Představa je zobrazena na obr. 3. Kapky se však netvoří stejně rychle, ale na jejich vývoji se podílí vlnová délka nejrychleji se šířící poruchy [33, 34].



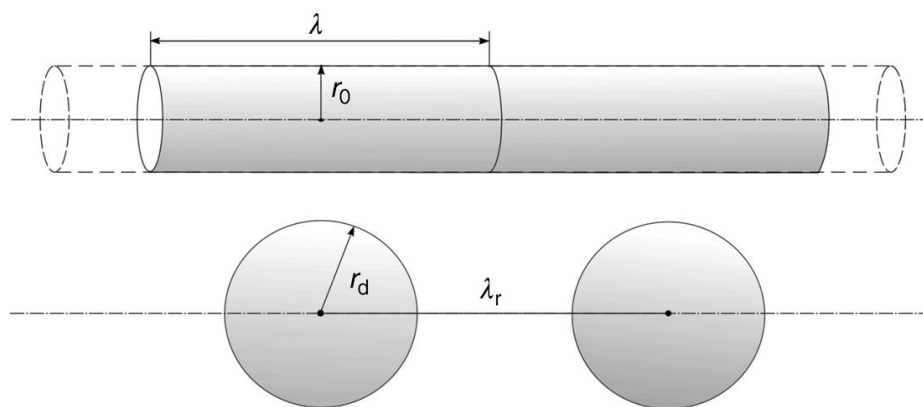
Obr. 3 Padající sloupec kapaliny s pravidelnými poruchami [33]

Popisem rozpadu válce nestlačitelné kapaliny do konečného tvaru kulovitých kapek, lze Rayleighovu nestabilitu popsat i v procesu elektrosprayingu. Předpokladem jevu je zachování objemové hodnoty mezi válcem (levá část rovnice) a kapkou (pravá část rovnice), dle vztahu (10) [19].

$$\pi r_0^2 \lambda_e = \frac{4}{3} \pi r_d^3 \quad (10)$$

Kde  $\lambda_e$  je délka sloupce kapaliny s počátečním poloměrem  $r_0$ , která se přemění v jednu kapku o poloměru  $r_d$ . Lepší představa je zobrazena na obr. 4. Úpravou vztahu (10) získáme rovnici pro výsledný poloměr vzniklé kapky [19].

$$r_d = \sqrt[3]{\frac{3}{4} (r_0^2 \lambda_e)} \quad (11)$$



Obr. 4 Zachování stejné hodnoty objemu válce a kapky při jeho rozpadu [19]

Celková energie kapalinových těles souvisí s povrchovým napětím a kapilárním tlakem. Vztah pro kapilární tlak v kulovité kapce je  $p_c = 2\gamma/r_d$ , zatímco pro válec platí  $p_c = \gamma/r_0$ . Sloupec kapaliny samovolně vytvoří kapičku, jestliže je jeho celková energie vyšší, než celková energie tvaru při následném vytvoření koule. Po vytvoření trysky z Taylorova kužele zabraňuje vnější elektrostatické pole vytvoření Rayleighovy nestability. Tato část procesu je nazývána dle X. H. Qina a kol. [35] tzv. stabilní zóna, protože tryska letí přímou cestou. Elektrické napětí působící na kapalinu vystupuje protikladně k destruktivnímu kapilárnímu tlaku a brání tak vzniku nestability. Po překonání sil kapilárního tlaku již dochází k trhání válcového tvaru kapaliny [19].

### 1.2.5 Disperzní zákon

Disperze je veličina popisující závislost fázové rychlosti šíření vlny na její frekvenci. Vyjadřuje se ve formě disperzního zákona. Jeho studiem je možné popsat samo-organizaci tvaru hladiny kapaliny při elektrostatickém zvlákňování či rozprašování. Působí-li elektrostatické pole na volnou hladinu kapaliny, dojde ke vzniku jednorozměrných vln. Vertikální výchylku hladiny popisuje reálná část komplexní veličiny  $\xi$  [36].

$$\xi = A \exp[i(kx - \omega t)] \quad (12)$$

Vztah lze popsat amplitudou  $A$ , vlnovým vektorem  $k$ , kruhovou frekvencí  $\omega$  a časem  $t$ . Při tzv. pod-kritické hodnotě vnějšího elektrostatického pole se na hladině objevují stabilní a pohyblivé vlny [36].

Překročíme-li tuto kritickou hodnotu, dojde k vytvoření pouze jedné stacionární vlny, jejíž hodnota růstového faktoru přesáhne všechny vlny v okolí. Níže uvedený vztah (13) odvozuje disperzní zákon pro druhou mocninu kruhové frekvence jednorozměrné povrchové vlny vodivé kapaliny vystavené účinkům gravitačního a elektrického pole [36].

$$\omega^2 = (\rho g + \gamma k^2 - \varepsilon_0 E_0^2 k) \frac{k}{\rho} \quad (13)$$

Přičemž  $g$  je gravitační zrychlení,  $k$  vlnový vektor,  $E_0$  intenzita elektrického pole,  $\gamma$  značí povrchové napětí,  $\rho$  hustotu kapaliny a  $\varepsilon_0$  permitivitu vakua s hodnotou  $8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ . Nutné předpoklady pro odvození zákona jsou následující. Kapalina musí být vodivá, nestlačitelná, s konstantní hustotou, nulovou viskozitou, amplitudou vlny menší než je její vlnová délka a nekonečnou hloubkou kapaliny pod vlnou. Kritická hodnota intenzity elektrického pole  $E_c$ , pod níž jsou vlny na povrchu kapaliny stabilní je dána následujícím vztahem [36].

$$E_c = \sqrt[4]{4\gamma\rho g/\varepsilon_0^2} \quad (14)$$

Kapilární délku  $a$  vyjadřuje vztah (15). Logicky jej můžeme odvodit také ze vztahu předchozího [36].

$$a = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (15)$$

Kritické chování kapaliny, na kterou působí vnější elektrostatického pole můžeme definovat jako rovnováhu mezi tlakem vyvolaným elektrickými silami a kapilárním tlakem dle Youngova-Laplaceova zákona. Převrátíme-li hodnotu kapilární délky, odhadneme střední křivost povrchu [36].

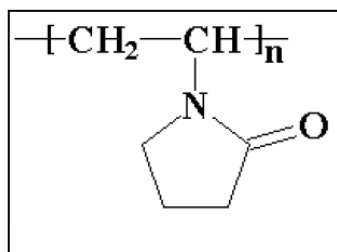
## Kapitola 2

### Použité látky

Tato kapitola se zabývá teoretickým popisem chemických sloučenin, které jsou následně využity v experimentální části bakalářské práce. Konkrétně se jedná o popis použitých polymerů a uhlíkových nanočástic - fullerenu. V závěru jsou popsány některé aplikace fullerenu.

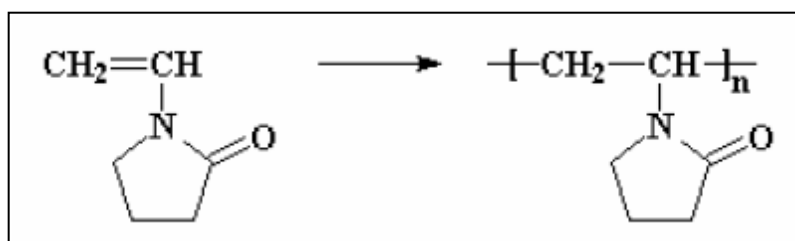
#### 2.1 Polyvinylpyrrolidon (PVP)

Polyvinylpyrrolidon, v další části textu označovaný zkratkou PVP, je syntetický, ve vodě dobře rozpustný polymer, vyráběný z monomeru N-vinylpyrrolidonu. V literatuře jej můžeme nalézt také pod názvem Polyvidon nebo Povidon. Poprvé jej připravil v roce 1939 v Německu W. Reppe polymerací monomeru volným radikálem. Z chemického hlediska se jedná o lineární uhlíkatý řetězec, na kterém je přes terciární amin navázán laktamový pětičlenný kruh. Molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí 2500 až 1,1 milionu g/mol. PVP se označuje dle různých molekulových hmotností písmenem *K* a číslem, které udává průměrnou molekulovou hmotnost (*K15*, *K30*). Použití nachází zejména v medicínském, farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Jeho strukturní vzorec je zobrazen na obr. 5 [37].



Obr. 5 Strukturní vzorec PVP

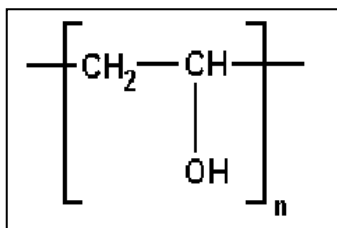
PVP je nejčastěji polymerizován ve vodném roztoku za použití peroxidu vodíku jako iniciátoru. Molekulovou hmotnost je možné ovlivňovat koncentrací peroxidu. Přidáním většího množství peroxidu docílíme nižší molekulové hmotnosti polymeru. PVP je dobře rozpustný v polárních rozpouštědlech včetně vody. Vykazuje dobrou odolnost vůči kyselinám a solím, a také odolnost vůči tepelné degradaci. Viskozita je závislá na molekulové hmotnosti. V pevném stavu má bílou až světle žlutou barvu. Na obr. 6 je znázorněna výroba PVP z monomeru N-vinylpyrrolidonu [37].



Obr. 6 Výroba PVP

## 2.2 Polyvinylalkohol (PVA)

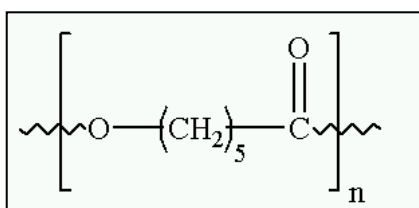
Polyvinylalkohol, je syntetický hydrofilní polymer s relativně jednoduchou chemickou strukturou s opakující se hydroxylovou skupinou. Obr. 7 znázorňuje jeho strukturní vzorec. PVA nelze získat polymerací monomeru díky jeho nestabilitě, která přechází na stabilnější acetaldehyd. Můžeme jej však připravit reestifikací nebo zmýdlením polyvinylacetátu v methanolu. Tímto způsobem přípravy však v polymerním řetězci zůstává množství polyvinylacetátových skupin, které jsou příčinou jeho proměnných vlastností. Při obsahu více než pěti procent vinylacetátových jednotek dochází k jeho rozpustnosti ve vodě až při teplotách nad 65°C. Normálně je polymer velmi dobře rozpustný ve vodě a v polárních rozpouštědlech [38]. Detailněji je popsán v několika publikacích [39].



Obr. 7 Strukturní vzorec PVA

## 2.3 Poly( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL)

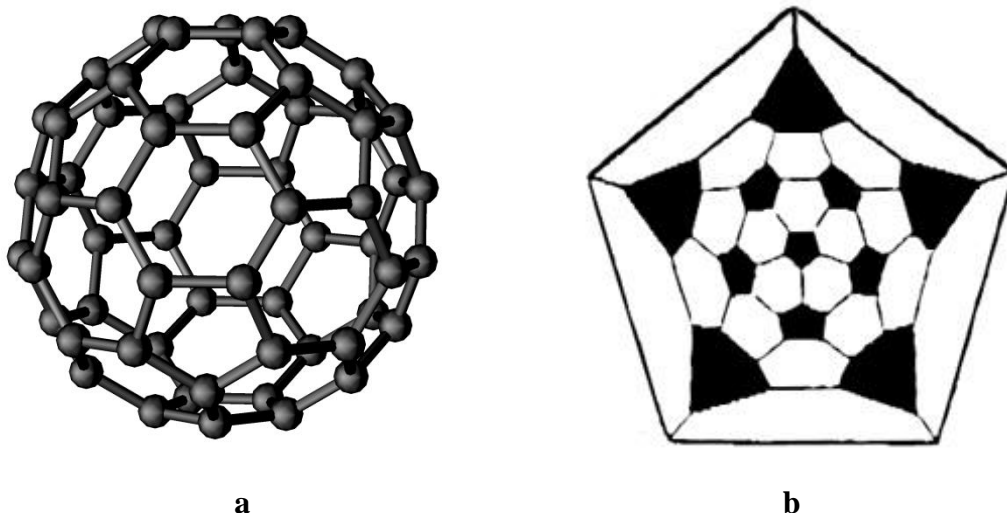
Poly( $\epsilon$ -kaprolakton), zkráceně nazýván polykaprolakton, je syntetický biodegradabilní polymer. Dobře se rozpouští v polárních rozpouštědlech, zejména ve směsi chloroformu a ethanolu. Jeho chemická struktura je podobná konstituci tuků a olejů, které mikroorganismy využívají jako zdroj uhlíku. Proto může být používán v živých organismech, kde je následně díky enzymům mineralizován. V lékařství se tento polymer používá především pro výrobu chirurgických nití a scaffoldů. Na obr. 8 je zobrazen strukturní vzorec PCL [40].



Obr. 8 Strukturní vzorec PCL [41]

## 2.4 Fullereny

Fullereny jsou molekuly vytvořené pentagonálně a hexagonálně uspořádanými atomy uhlíku, které jsou prostorově svinuty do uzavřeného tvaru. Nejčastěji zauímají tvar koule nebo elipsoidu. Jsou označovány jako třetí alotropická forma uhlíku, další jsou grafit a diamant [42]. Poprvé byly objeveny v roce 1985 během spektrometrického měření mezihvězdného prachu [43]. Roku 1996 získali H. W. Kroto, R. E. Smalley a R. F. Curl Nobelovu cenu za objev a studium jejich vlastností. Fullereny mohou mít ve své struktuře různé počty uhlíků. Jejich značení je uváděno ve formě  $C_x$ , kde  $C$  značí chemickou značku pro uhlík a  $x$  udává počet uhlíků v molekule [42]. Nejznámější forma fullerenu je  $C_{60}$  se 60 atomy uhlíku. Obr. 9 znázorňuje prostorové uspořádání a planární graf fullerenu  $C_{60}$ , včetně rozložení a vzájemné polohy pětiúhelníků a šestiúhelníků. Pevný stav fullerenů se nazývá fullerit. V této formě jsou jednotlivé fullereny spojeny van der Waalsovými silami a tvoří tak krystalickou strukturu [44, 45].



*Obr. 9 a) 3D zobrazení fullerenu  $C_{60}$  b) Planární graf fullerenu  $C_{60}$  s černě vyznačenými pětiúhelníky [45]*

#### **2.4.1 Struktura a vlastnosti fullerenů**

Fullereny jsou tvořeny strukturou připomínající klec. Ta je sestavena uhlíkovými atomy, které v kleci zaujímají rohové polohy pětiúhelníků a šestiúhelníků. Dle tzv. pravidel izolovaných pentagonů jsou tyto polohy rozmístěny tak, aby pětiúhelníků bylo co nejvíce a svými stranami ani rohy se nedotýkaly [42].

Fulleren  $C_{60}$  je nejmenší klastr (objekt reprezentující shluky atomů), který vyhovuje pravidlům izolovaných pentagonů. Tvarovým vzhledem je podobný kouli a strukturou odpovídá komolému dvacetistěnu, tzv. ikosaedru. Komolý ikosaedr je tělesový útvar, jehož povrch se skládá ze symetricky rozložených pentagonů a hexagonů. Konkrétně jde o 20 šestiúhelníkových a 12 pětiúhelníkových cyklů. Průměr uhlíkového skeletu  $C_{60}$  je 0,706 nm [45]. K nejdůležitějším vlastnostem fullerenů patří jejich supravodivost. Sloučeniny fulleritů s draslíkem ( $K_3C_{60}$ ) vykazují přechod do supravodivého stavu při teplotě 18 K. Směsi dopované rubidiem ( $Rb_3C_{60}$ ) či cesiem ( $Cs_3C_{60}$ ) posouvají tuto hranici až na hodnotu 40 K [46].

## 2.4.2 Aplikace

Potenciál využití fullerenů je například při reverzibilním skladování vodíku. Výzkum pomocí hydrogenace prokázal, že fullerén  $C_{60}$  může přijímat vodík, až do stechiometrického poměru  $C_{60}H_{56}$ . Snahou budoucnosti je jeho využití jako vodíkové palivo pro spalovací motory. Vodivé polymery jsou další oblastí, která má v plánu v budoucnu nahradit některé kovové vodiče [45].

Jedinečná uhlíková struktura fullerenů společně s množstvím jejich derivátů předurčují tuto látku jako možné léčebné činidlo. Elektrochemické, fyzikální a tvarové vlastnosti obzvláště fullerenu  $C_{60}$  mohou mít v budoucnu vysoké uplatnění. Například je možné jejich umístění dovnitř hydrofobní dutiny HIV proteáz, kde zabráňují dalšímu štěpení bílkoviny viru HIV a tím ničí infekční virové částice [47, 48, 49].

Další možnost využití může být ve fotodynamické terapii, která je v lékařství používána zejména při léčbě maligních a benigních tumorů. Pokud je fullerén vystaven záření, může ve velkém množství produkovat tzv. singletní kyslík, potřebný k léčbě rakovinných zárodků. Tento kyslík je schopen reakce s buněčnými membránami, přičemž následně dochází k nekróze či apoptóze rakovinných buněk [47].

Potenciál fullerenů může být také jako biologický antioxidant. Tuto vlastnost předurčuje obsah velkého množství konjugovaných dvojných vazeb a nízko ležících nejnižších neobsazených molekulových orbitalů, které mohou snadno napadat elektrony vytvářející útok radikálovými látkami. Výhoda používání fullerenů jako lékařského antioxidantu je jejich schopnost hromadění uvnitř buňky mitochondrie a jiných buněčných částech, které jsou nakažené [47].

Zvýšenou pozornost má využití fullerenů pro cílené dodávání a řízené uvolňování léčiv. Jádro fullerenů je vysoce hydrofobní, zatímco funkční skupiny připojené na jádro přispívají k další komplexnosti v chování fullerénové molekuly. Připojováním hydrofilních částí se fullereny stávají vodorozpustné a jsou schopné nést léčiva a geny pro distribuci k buňkám. Deriváty fullerenů mohou překročit buněčnou membránu a navázat se na mitochondrii [47].

Dalším využitím jsou diagnostické aplikace. Do klece fullerenu je možné umístit nestabilní atom, například kovu. Takovýmto modifikacím říkáme endofullereny nebo metallofullereny. Jejich využití může být jako kontrastní látka při magnetické rezonanci nebo rentgenovém záření [47]. Množství dalších potenciálních aplikací popisuje například T. Da Ros [50].



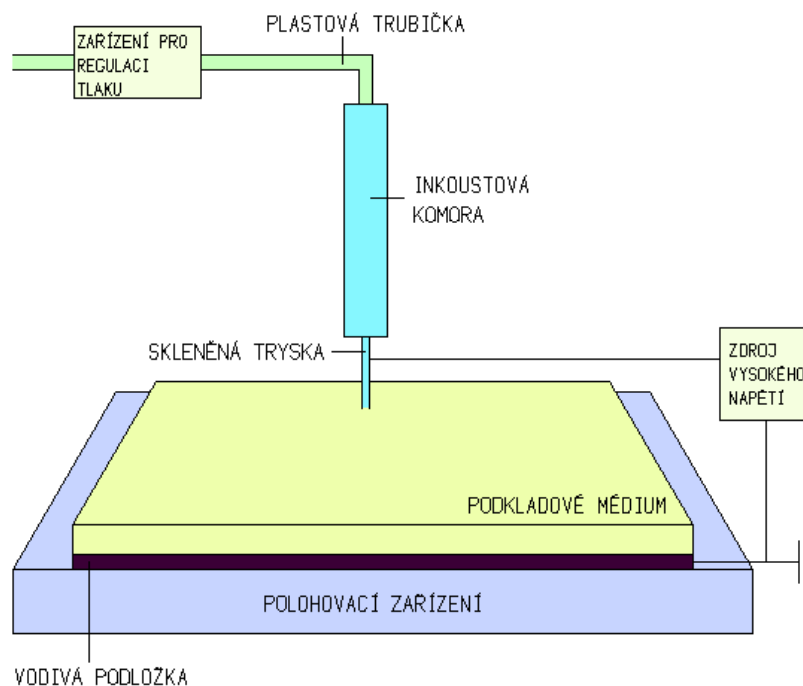
## **Kapitola 3**

### **Aplikace elektrosprayingu**

Následující odstavce jsou zaměřeny na využití procesu elektrosprayingu pro praktické účely. Elektrostatický tisk patří mezi technologie, které již několik let elektrospraying s úspěchem využívají. Uplatnění ve zdravotnictví přináší například výroba nanokompozitních látek s aktivní komponentou umístěnou uvnitř polymerního obalu. Popisu tohoto mechanismu je věnována druhá část kapitoly.

#### **3.1 Elektrostatický tisk**

Proces elektrostatického rozprašování našel uplatnění především v mechanismu inkoustových tiskáren. Konvenční inkoustové tiskárny dosahují maximálního rozlišení v rozmezí 20 – 30  $\mu\text{m}$  [51, 52]. Elektrostatický tisk (E-jet tisk), je technologie, která využívá elektrostatické pole pro dodání inkoustu k podkladovému médiu. Jeho rozlišovací schopnost je menší než 10  $\mu\text{m}$  [53]. První zařízení E-jet tisku patentovali v roce 1998 D. H. Choi a I. R. Smith [54]. Dále bylo vyrobeno několik modifikací tohoto zařízení [55]. Elektrostatický tisk umožňuje přenášet na podkladové médium submikronové částice, linky, vzory apod. Zařízení k tomu používá různé inkoustové materiály, včetně polymerů, nanočásticových suspenzí a biomateriálů. Na obr. 10 je znázorněna schematická sestava E-jet tisku [51].

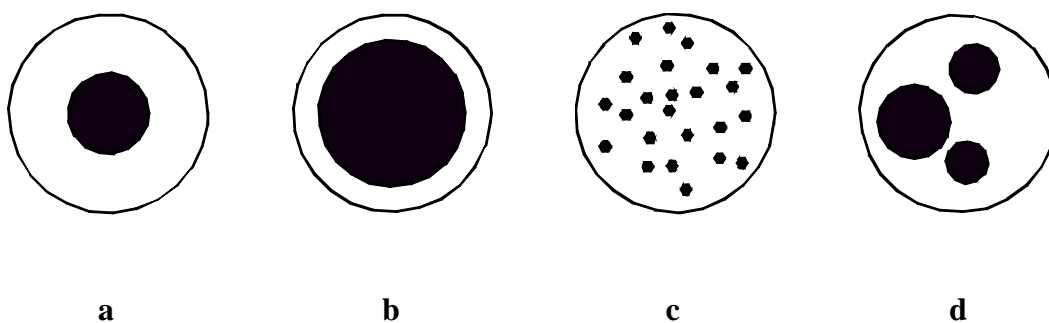


*Obr. 10 Schéma zařízení pro elektrostatický tisk*

Hlavní části zařízení zahrnují inkoustovou komoru, zařízení pro regulaci tlaku, skleněné trysky, vodivé podkladové médium a polohovací zařízení. Samotný tisk probíhá pomocí tlaku aplikovaného do trysky a díky rozdílu elektrických potenciálů mezi vodivou špičkou trysky a podkladovým médiem. Princip je dále stejný jako popis elektrostatického rozprašování uvedený v kapitole 1.2.2 [51]. Podrobněji je technologie popsána například v publikaci H. K. Choie [56].

### 3.2 Enkapsulace

Enkapsulace je technologie výroby nanokompozitních materiálů, tzv. mikro/nanokapsulí. Tento proces je definován jako ukládání hmoty (aktivní složky) dovnitř jiné hmoty (obalového materiálu). Aktivní složkou neboli jádrem je látka s konkrétním účelem použití, která by v případě osamostatnění nemohla plnit svůj účel. Obalovým materiálem bývá nejčastěji degradovatelný polymer, který po svém rozpadu obnaží jádro [57]. Pojmem mikro/nanokapsule jsou označovány částice obvykle kulovitěho nebo jiného tvaru, s velikostí v rozmezí cca 50 nm až 2 mm. Obr. 11 ilustruje vybrané druhy idealizovaných typů mikro/nanokapsulí [58].



*Obr. 11 Morfologické typy kapsulí: a) a b) typ jádro/plášť, c) matricová mikro/nanokapsule, d) vícejaderný typ*

Výroba mikro/nanokapsulí může probíhat několika způsoby. Vždy však záleží na konkrétní látce, kterou je nutné umístit do vnitřního prostoru obalu. Žádný z níže jmenovaných způsobů není univerzální pro umístění určité aktivní látky. Základní způsoby výroby se dají rozdělit na chemické, fyzikálně-chemické a mechanické. Chemické metody jsou především polymerace a polykondenzace. U těchto metod se formuje společně s kompozitním materiálem také samotný polymerní roztok. U metod fyzikálně-chemických je používán již zformovaný polymerní roztok. Patří sem například síťování nebo koacervace. Mezi mechanické metody je možné zařadit různé varianty rozprašování či sprejování, srážení par, mletí na mikro/nanočástice apod. Velká spousta metod však leží na rozhraní mezi těmito způsoby výroby. Tato práce se zabývá především mechanickým způsobem výroby, konkrétně procesem rozprašování. Způsob spočívá v dispergaci jádrového materiálu v obalovém médiu (polymerním roztoku) a následném elektrostatickém rozprašování. Výsledný produkt obsahuje částice obalené polymerem. Výhodou této metody je především jednoduchost výroby mikro/nanokapsulí a časová nenáročnost přípravy roztoku. Nevýhodou je omezený rozsah enkapsulovaných látek [58].

## Kapitola 4

### Praktická část - výroba nanokompozitních materiálů

Cíl experimentu spočíval ve vytvoření modifikovaného nanokompozitního materiálu kombinací elektrostatického zvlákňování a rozprašování. Pro dosažení výsledků byl stanoven postup popsáný dále. V první fázi experimentu probíhal výběr vhodného typu polymeru a rozpouštědlového systému pro výrobu submikronových částic. Následně byla zjišťována optimální koncentrace roztoku. Poté byly do polymerního roztoku přidány aktivní částice pro enkapsulaci. V závěru byla provedena výroba nanokompozitních materiálů kombinací elektrostatického zvlákňování a rozprašování na podkladové médium.

#### 4.1 Použité chemikálie

V experimentální části jsou popsány polymery a rozpouštědla pro elektrostatické zvlákňování a rozprašování, a také látky tvořící jádro polymerního obalu. V části elektrosprayingu padlo rozhodnutí pro polymer polyvinylpyrrolidon, který se vyznačuje schopností vytvářet při vhodně zvolené koncentraci velmi jemné homogenní částice. Jelikož je tato schopnost výrazně ovlivněna druhem rozpouštědla, věnuje se jí tato kapitola také. Vybrány byly dva druhy rozpouštědel, konkrétně ethanol a isopropylalkohol. Jako enkapsulovaná látka do polymerních částic PVP byly zvoleny fullereny. Polyvinylalkohol vytváří při správné koncentraci roztoku souměrná, jemná vlákna, proto byl vybrán pro část elektrospinningu. Dalším zvoleným polymerem pro elektrostatické zvlákňování byl biodegradabilní poly( $\epsilon$ -kaprolakton).

#### 4.1.1 Polyvinylpyrrolidon

Pro elektrostatické rozprašování byl použit vodorozpustný polymer PVP dodaný společností Sigma-Aldrich Co, St. Louis, MO, USA. Polymer se v základním stavu nacházel ve formě prášku, s označením K29-32. Molekulová hmotnost udávaná výrobcem je průměrně 40 000 g/mol. Více informací je uvedeno v kapitole 2.1.

#### 4.1.2 Polyvinylalkohol

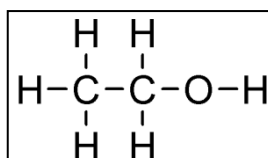
Polyvinylalkohol byl ve formě 16% vodného roztoku. Dodavatelem je společnost Novácké chemické závody, a.s., Nováky, Slovenská republika. Lze jej nalézt pod obchodním názvem Sloviol® R. Více informací lze nalézt v kapitole 2.2.

#### 4.1.3 Poly( $\epsilon$ -kaprolakton)

K dispozici byla prášková forma PCL, dodaná společností Sigma-Aldrich Co, MO, St. Louis, USA. Molekulová hmotnost, kterou udává výrobce je průměrně 45 000 g/mol. PCL byl rozpuštěn ve směsi chloroformu a ethanolu v poměru 9:1. Detailněji je polymer popsán v kapitole 2.3.

#### 4.1.4 Ethylalkohol

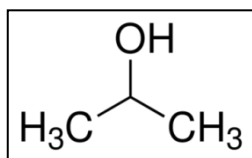
Ethylalkohol neboli ethanol je bezbarvá kapalina lihového zápachu, v chemii nejčastěji používaná jako rozpouštědlo nebo při přípravě organických sloučenin. Výroba probíhá zkvašováním cukerných roztoků nebo hydratací ethylenu. Ethylalkohol vykazuje dobrou mísitelnost s polárními rozpouštědly jako je například voda. Molekulový vzorec má tvar  $C_2H_6O$ , strukturní vzorec znázorňuje obr. 12 [31]. Vlastnosti ethanolu jsou shrnuty v tab. 3 v kap. 4.1.5.



Obr. 12 Strukturní vzorec ethanolu

#### 4.1.5 Isopropylalkohol

Propanol se vyskytuje ve dvou izomerních formách, nazývajících se propan-1-ol neboli n-propylalkohol a propan-2-ol neboli isopropylalkohol či isopropanol. V procesu elektrospayingu byl zvolen druhý jmenovaný, vzhledem k jeho nižší poměrné odpařivosti k ethyletheru, jak je patrné z tab. 2 v kapitole 1.2.3. Výroba isopropanolu probíhá synteticky, hydratací propylenu vyráběného krakováním alifatických uhlovodíků. Jeho použití je například k výrobě acetonu, či jako náhradní rozpouštědlo za ethanol. Molekulový vzorec je  $C_3H_8O$ . Strukturní vzorec je vykreslen na obr. 13 [31]. Vlastnosti jsou uvedeny a porovnány s ethanolem v tab. 3.



Obr. 13 Strukturní vzorec isopropylalkoholu

Tab. 3 porovnává vlastnosti obou rozpouštědel. Jak je patrné, ethanol vykazuje nižší hodnoty u všech srovnávaných parametrů, s výjimkou bodu vzplanutí a povrchového napětí.

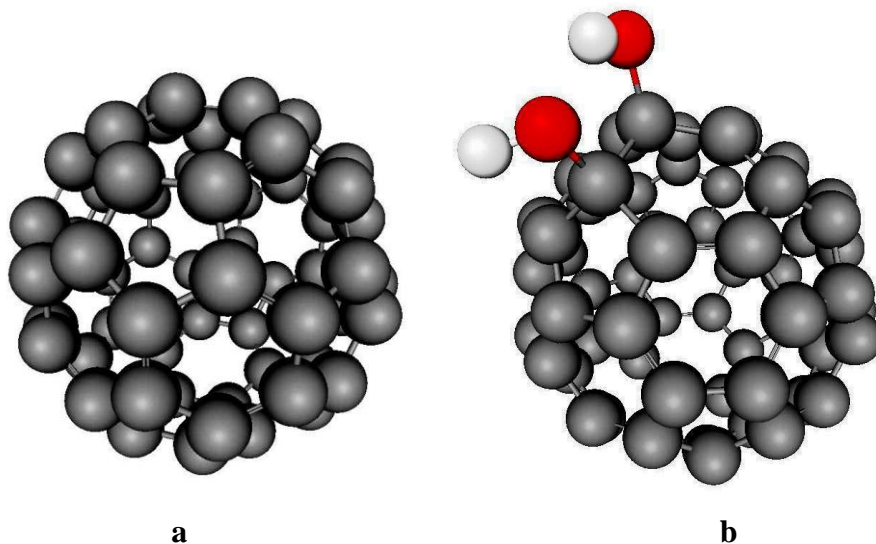
Tab. 3 Porovnání vlastností ethylalkoholu a isopropylalkoholu [31]

Parametr	Jednotka	Ethylalkohol	Isopropylalkohol
Hořlavost	-	vysoce hořlavý	vysoce hořlavý
Bod varu	°C	78,4	82,4
Bod vzplanutí	°C	18,3	18
Viskozita (při 20°C)	mPa.s	1,22	2,2
Molekulová hmotnost	kg.mol <sup>-1</sup>	46,05	60,09
Poměrná odpařivost k ethyletheru	-	8,3	10,5
Povrchové napětí	mN.m <sup>-1</sup>	22,55	20,8
Hustota (při 20°C)	g.cm <sup>-3</sup>	0,7851	0,7893

#### 4.1.6 Fullereny

Pro enkapsulaci látek do polyvinylpyrrolidonu byly použity nanočástice - fullereny. Tyto látky byly zakoupené od americké společnosti SES Research, Houston, TX, USA s čistotou 99,5%. Byly použity dva typy fullerenu. Prvním vzorkem byl základní fullerén  $C_{60}$  bez přísad. U druhého byla provedena povrchová modifikace kyselinou peroctovou, patřící do skupiny organických peroxidů, která se vyznačuje silným oxidačním potenciálem. Modifikaci provedl Státní ústav jaderné bezpečnosti v Praze. Důvodem použití této úpravy je lepší rozpustnost fullerenu v rozpouštědlech. Modifikace spočívá ve smíchání základního fullerenu  $C_{60}$  se zmíněnou kyselinou peroctovou, přičemž dochází k reakci kyslíku s dvojnou vazbou  $C=C$  na šestičlenném kruhu fullerénové klece. Při následné hydrolýze je získán ve vodě rozpustný derivát  $C_{60}$ , který vykazuje tvorbu homogennějších roztoků a suspenzí s mikroskopickými krystalky. Tato rozpustnost je přisuzována přítomnosti hydrofilních OH skupin na povrchu fullerenu, které při rozpouštění snižují tvorbu aglomerátů [59].

Na obr. 14 a) je znázorněna fullerénová klec bez úpravy. Obr. 14 b) ilustruje provedenou OH modifikaci, ze které je zřejmé vychýlení původního souměrného kulovitého tvaru fullerenu, směrem k navázané skupině [59].

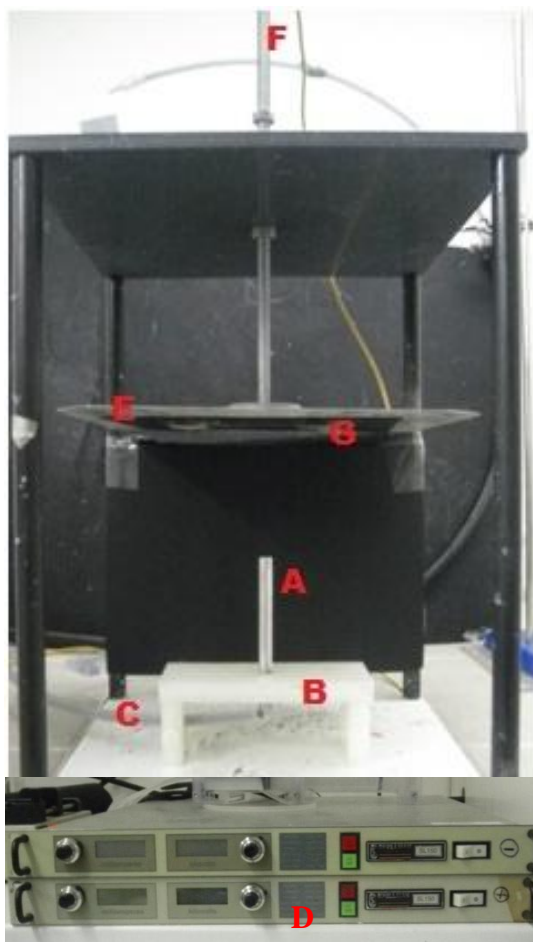


*Obr. 14 Porovnání fullerenu: a)  $C_{60}$  bez úprav b)  $C_{60}$  s OH modifikací*

## 4.2 Použitá laboratorní zařízení, přístrojová technika

### 4.2.1 Zařízení pro elektrostatické rozprašování z tyčky

Pro tvorbu zkušebních vzorků bylo použito zařízení pro rozprašování z volné hladiny pomocí tyčky, znázorněné na obr. 15. Na kovovou tyčku (A) umístěnou ve stojanu (B) byl přiveden kladný zdroj elektrického stejnosměrného napětí (C). Zdrojem vysokého napětí bylo zařízení (D) od společnosti Spellman, New York, USA, s typovým označením SL 150, generující napětí v rozsahu od 0 do 70 kV a výstupním proudem 2,14 mA. Kolektor (E) umístěný v horní části byl uzemněn (F). Sestava umožňovala nastavení vzdálenosti kolektoru a tyčky od 0 do 25 cm. Zároveň díky uchycení dvěma šrouby byla velice stabilní. Na spodní část kolektoru byl magnetem přichycen podkladový materiál určený pro zachytávání vyrobených částic (G).



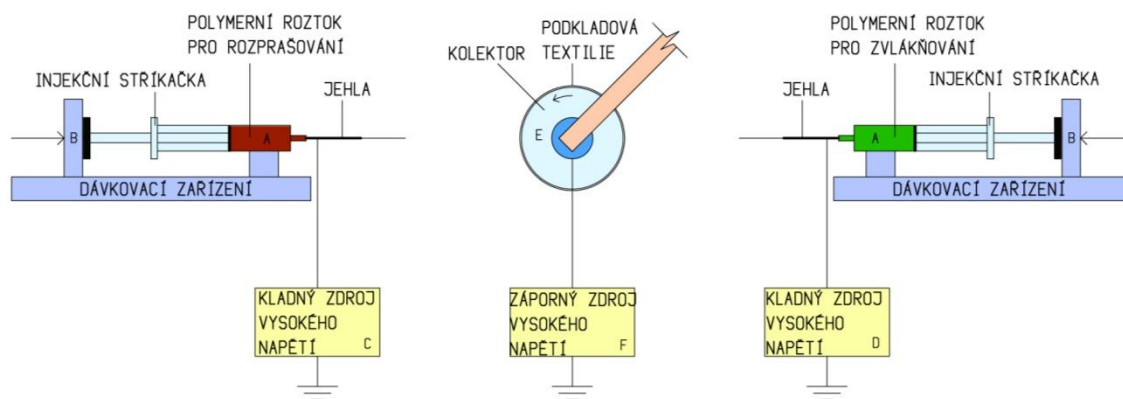
Obr. 15 Zařízení pro elektrostatické rozprašování z tyčky



#### 4.2.2 Zařízení pro kombinaci elektrostatického rozprašování a zvlákňování

Zvlákňování i rozprašování probíhalo pomocí injekčních stříkaček o objemu 10 ml (A), umístěných horizontálně proti sobě. Pro nepřetržité dávkování polymerního roztoku byly obě jehly umístěny do jednopozicových infúzních pump KDS 100 (B), firmy KD Scientific, Holliston, MA, USA, umožňujících použití pro stříkačky od 10  $\mu$ l do 60 ml. Přístroj umožňuje nastavení rychlosti dávkování pro konkrétní objem stříkačky. Na konce obou jehel byly přivedeny kladné zdroje elektrického stejnosměrného napětí. První zdroj (C) byl s výjimkou změny polaroty stejný jako v případě elektrostatického rozprašování z tyčky, popsany v kapitole 4.2.1, druhým zdrojem (D) bylo zařízení značky Bertan, model 210-50 R s možností volby polaroty, generující napětí v rozsahu 0 až 50 kV.

Jako kolektor sloužil rotující váleček z vodivého kovového materiálu (E), na který se připevnilo podkladové médium – netkaná textilie spunbond. Umístění válečku bylo uprostřed mezi jehlami, jak je patrné z obr. 16. Vzdálenost byla volena v závislosti na použitém polymerním roztoku. Váleček byl nabíjen záporným zdrojem elektrického stejnosměrného napětí (F), stejné firmy jako v kap. 4.2.1. Zvolena byla i varianta bez kolektoru, jejíž postup bude rozebrán v kap. 4.5.2.



Obr. 16 Zařízení pro kombinaci elektrostatického rozprašování a zvlákňování

#### **4.2.3 Rastrovací elektronový mikroskop Phenom**

Pro analýzu částic byl použit rastrovací (skenovací) elektronový mikroskop Phenom G2 od firmy FEI Company, Hillsboro, OR, USA. Rozsah zvětšení přístroje je 20x - 45 000x. Rastrovací elektronový mikroskop umožňuje analýzu povrchů objektů. Pracuje na principu vytváření obrazu pomocí úzkého svazku elektronů. Tyto elektrony jsou urychleny v elektronové trysce a rozmítány po povrchu zkoumaného vzorku, kde v závislosti na charakteru povrchu vznikají sekundární a odražené elektrony. Výsledný obraz je poté zpracován a převeden na signál, který je zobrazován na monitoru [60].

#### **4.2.4 Obrazový analyzátor NIS-Elements AR 3.1**

Veškeré snímky vytvořené rastrovacím elektronovým mikroskopem Phenom byly následně zpracovány pomocí SW NIS-Elements AR 3.1 s obrazovou analýzou. Program umožňuje analýzu snímků určenou ke sledování, archivaci a ručnímu nebo automatizovanému měření preparátů. Touto metodou byl měřen především průměr částic.

#### **4.2.5 Ramanova spektroskopie**

K analýze enkapsulovaných částic uvnitř polymeru slouží Ramanova spektroskopie. Tento přístroj se nacházel na Budapešťské Univerzitě technologie a ekonomie v Maďarsku, kam byly odeslány vzorky. Přístroj má typové označení Horiba Jobin-Yvon LabRam-IR. Následně bude popsán zjednodušený princip tohoto zařízení. Základem tohoto druhu spektroskopie je tzv. neelastický optický jev (Ramanův rozptyl). Tato metoda dokáže určit nejen složení, ale také strukturu látek, což je podstatné pro důkaz inkorporace fullerénů v polymeru. Ramanova spektroskopie je založena na principu rozvibrování polyatomických částic pomocí laseru a následném sběru informací o jejich pohybu. Frekvence pohybu je ovlivněna hmotností atomů a silou vazeb mezi nimi. Tento princip je stejný jako v případě infračervené spektroskopie, rozdíl je však v intenzitě spektrálních linií při pozorování oběma spektry. Infračervená spektroskopie je nejlépe využitelná při změnách dipólového momentu a tedy u vibrací polárních skupin jako například –OH nebo –NO<sub>2</sub>.

Pro Ramanovu spektroskopii souvisí intenzita spektrální linie se změnou polarizovatelnosti. Největší je pro symetrické vibrace, jako například vazby  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  nebo  $\text{-C=C-}$ . Díky tomu lze velmi snadno identifikovat prvkové materiály, jako jsou grafitické vrstvy nebo fullereny [61].

#### **4.2.6 Měření povrchového napětí**

Povrchové napětí bylo měřeno na přístroji KRÜSS K9, od společnosti KRÜSS GmbH, Hamburg, Germany. Tento přístroj měří povrchové napětí pomocí platinové destičky, která je smáčena zkoumaným roztokem.

#### **4.2.7 Měření viskozity**

Viskozita roztoků byla měřena na rotačním reometru RotoVisco 1 od firmy Haake Technik GmbH, Vreden, Germany. Přístroj automaticky měří viskozitu pomocí počítačového programu, se kterým je propojen. Hodnoty byly měřeny při konstantních otáčkách.

### **4.3 Hledání vhodného média pro elektrospraying**

V první fázi experimentu bylo hlavním úkolem nalézt vhodný polymer a rozpouštědlový systém pro elektrostatické rozprašování a enkapsulování aktivních látek. Nalézt vhodnou kombinaci obou složek znamenalo provést několik experimentů před samotnou inkorporací částic. Níže jsou popsány postupně prováděné pokusy za účelem nalezení vhodné kombinace obou složek.

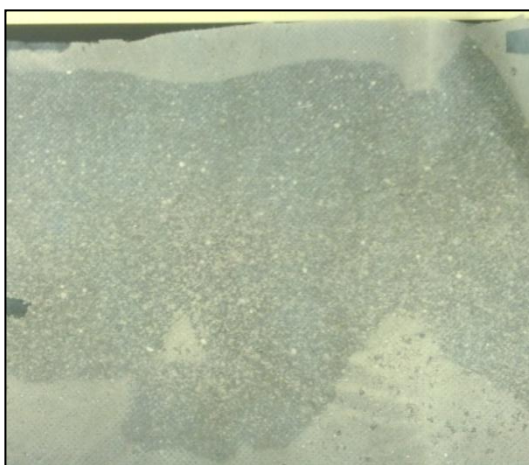
#### **4.3.1 Rozprašování 4% roztoku PVA**

Jelikož elektrospraying vyžaduje nízké koncentrace, byl zvolen 4% vodný roztok polyvinylalkoholu připravený ze 16% roztoku. Následně došlo k přidání 5,48% z celkové hmotnosti roztoku práškového hydroxyapatitu (HA) od společnosti Sigma-Aldrich Co, MO, St. Louis, USA. Molekulová hmotnost udávaná výrobcem je průměrně 502,31 g/mol, rozměr nanočástic je menší než 200 nm.

HA je anorganický minerál zvaný také kalciumfosfát neboli fosforečnan vápenatý, který se v lidském těle vyskytuje jako hlavní součást kostí a zubů. Tento biokompatibilní materiál sloužil v prvních fázích experimentu hlavně jako modelová látka pro enkapsulaci. Pro lepší dispergaci HA a vytvoření homogenní směsi byl celý vzorek vložen na 8 minut do ultrazvukové lázně. V části elektrospinningu byl zvolen 14% biodegradabilní polymer PCL, rozpuštěný ve směsi rozpouštědel chloroformu a ethanolu v poměru 9:1. Následným vytvořením sestavy pro kombinaci elektrospinningu a elektrosprayingu popsáným v kapitole 4.2.2 počala výroba nanokompozitního materiálu.

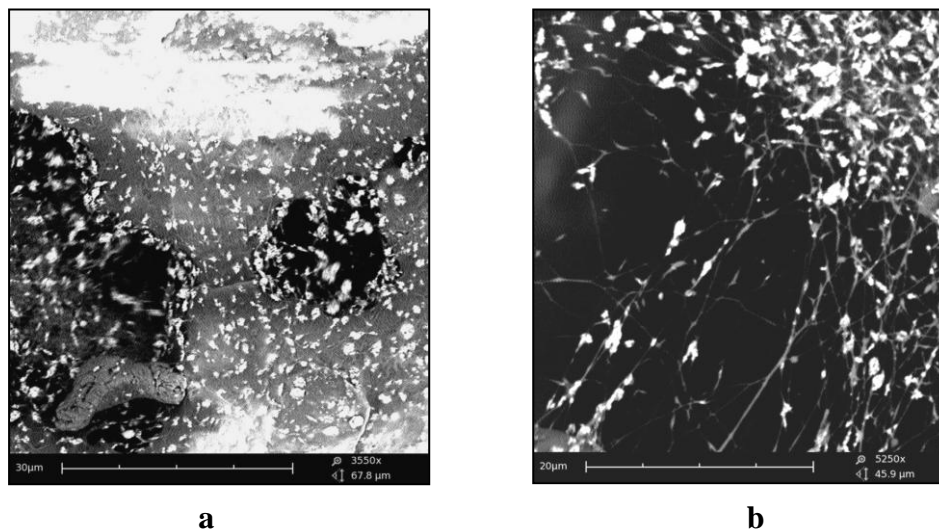
Vzdálenost mezi elektrodami u elektrosprayingu tzn. mezi koncem kapiláry a válečkem byla 15 cm, u elektrospinningu 20 cm. Dávkování obou roztoků bylo nastaveno na 5 ml/hod. Teplota vzduchu byla 22°C a relativní vlhkost vzduchu 27%. Zvlákňování probíhalo nejlépe při rozdílu elektrických potenciálů mezi kladnou a zápornou elektrodou s hodnotou 25 kV. Při sprejování docházelo k odletování velkých kapek směrem ke kolektoru, nikoliv však k elektrostatickému rozprašování. Rozdíl potenciálů byl v tomto případě 20 kV. Tento jev je možné vysvětlit vysokým povrchovým napětím vody a vysokou poměrnou odpařivostí vody.

Tento experiment je tedy v souladu s tvrzením Američana D. P. H. Smithe, jak je uvedeno v kap. 1.2.3., pokud povrchové napětí kapaliny překročí hodnotu 50 mN/m, nemůže být elektrostaticky rozprašována. Při následující analýze vzorků rastrovacím elektronovým mikroskopem bylo zjištěno, že PVA skutečně nevytváří nanočástice s inkorporovaným hydroxyapatitem, nýbrž dochází k vytváření slinuté vrstvy a vzniku fólie. Na obr. 17 je patrná slinutá vrstva polymerního roztoku.



*Obr. 17 Slinutá vrstva polymerního roztoku*

Závěrem pokusu lze konstatovat, že pro tuto konkrétní kombinaci elektrostatického rozprašování a zvlákňování není voda vhodným rozpouštědlem. Snímky z elektronového mikroskopu jsou zobrazeny na obr. 18.



*Obr. 18 Snímky SEM: a) patrná fólie, zvětšeno 3500x, b) špatná tvorba vláken PCL, zvětšeno 8000x*

Po neúspěchu pokusu padlo rozhodnutí pro zcela nový přístup řešení enkapsulace částic do polymerního obalu. Jako aktivní látka byly navrženy fullereny, polymerním obalem byl zvolen polyvinylpyrrolidon s následným výběrem vhodného rozpouštědla pro výrobu submikronových částic.

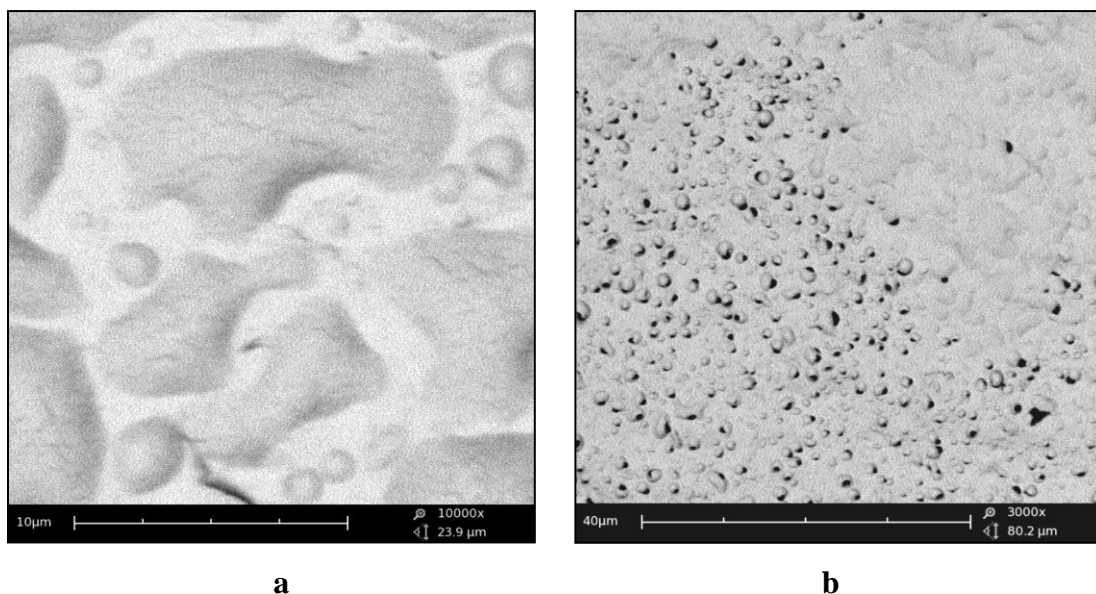
#### **4.3.2 Rozprašování roztoků polyvinylpyrrolidonu**

V případě tohoto polymeru dochází, v závislosti na okolních podmínkách, k tvorbě vláken při koncentraci roztoku vyšší než 15%. Nižší koncentrace lze tedy využít pro část elektrospayingu. Z předchozího neúspěšného pokusu bylo jasné, že voda jako rozpouštědlo není pro elektrospaying vhodná. Pro jistotu byl však proveden pokus s 5% vodným roztokem PVP, jehož naměřená hodnota povrchového napětí byla 67,0 mN/m. Bylo provedeno rozprašování z tyčky s aplikovaným napětím 30 kV a vzdáleností elektrod 10 cm. Docházelo však pouze k rozvibrování kapalně hladiny vlivem přetahování elektrostatických a kapilárních sil, nikoliv k procesu rozprašování. Ani v tomto případě není voda vhodná jako rozpouštědlo.

Existují sice látky, které povrchové napětí vody snižují, ale vzhledem k jejich špatné odbouratelnosti organismem v případě využití ve zdravotnictví a vysoké poměrné odpařivosti v porovnání s jinými rozpouštědly bylo rozhodnuto je nevyužít. Vhodnější rozpouštědlo tedy muselo splňovat následující předpoklady. Nízká poměrná odpařivost, nízké povrchové napětí, rozpustnost PVP v rozpouštědle, nízká toxicita. Tyto podmínky splňovaly pro daný polymer nejlépe ethylalkohol a isopropylalkohol.

### Popis experimentu

Byly připraveny 3 koncentrace roztoků PVP (5%, 10% a 15%) rozpuštěné v ethanolu a isopropanolu. Následně byly vzorky rozprašovány pomocí zařízení pro rozprašování z tyčky, popsané v kap. 4.2.1. Podkladovým médiem byla v tomto případě aluminiová fólie, na které je při povrchové analýze nejlépe vidět povrch částic. Jako optimální, v závislosti na výsledné homogenitě částic, se jevila vzdálenost elektrod 10 cm a aplikované napětí 15 kV. Při menší vzdálenosti elektrod nedocházelo k odpaření rozpouštědla a následně se vytvářela slinutá vrstva, jak je patrné z obr. 19. Při vyšším napětí lineárně vzrůstal průměrný průměr částic. Rozprašování probíhalo při teplotě 21,5°C a relativní vlhkosti vzduchu 35%. Před analýzou vzorků SEM proběhlo jejich pozlacení po dobu 1 minuty.



Obr. 19 Snímky SEM: Tvorba slinuté vrstvy při nedostatečném odpaření rozpouštědla  
a) zvětšeno 10 000x b) zvětšeno 3000x

### 4.3.3 Analýza vzorků rastrovacím elektronovým mikroskopem

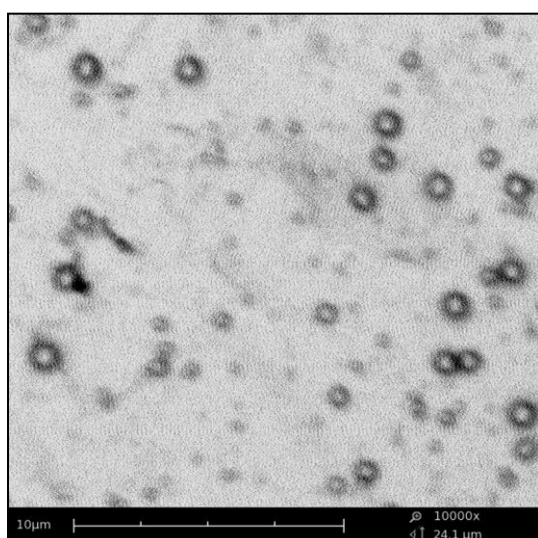
Elektrostatickým rozprašováním 5% roztoku PVP v ethanolu docházelo k výrobě částic o rozměrech několika stovek nanometrů. Částice měly pravidelný kulovitý tvar a homogenní strukturu. Snímek je zobrazen na obr. 20a. Parametry jako je průměr částic, směrodatná odchylka, nejmenší a největší rozměr jsou uvedeny v tab. 4a (pro polymerní roztok rozpuštěný v ethanolu) a 4b (pro roztok rozpuštěný v isopropanolu). Veškeré hodnoty byly naměřeny pomocí obrazového analyzátoru NIS-Elements, popsáném v kap. 4.2.4., při náhodném měření stovky vybraných částic. V případě použití isopropanolu jako rozpouštědla docházelo při rozprašování 5% koncentrace roztoku k určité deformaci kulovitého tvaru částic díky odpařování rozpouštědla. Obr. 21a znázorňuje popsanou deformaci. Rozměrově byly částice větší s méně homogenní strukturovou. 10% roztok PVP v ethanolu vykazoval homogenní částice a kulovitý tvar. Dle předpokladu však se vzrůstající koncentrací narůstal průměr částic, jak je patrné z tab. 4a. Snímek je zobrazen na obr. 20b. U roztoku 10% PVP rozpuštěného v isopropanolu docházelo k výrobě částic, na kterých byla patrná počáteční tvorba vláken. Tento jev je přisuzován vyšší viskozitě roztoku, která tvorbu vláken podporuje. Na povrchu kulovitého tvaru částic se objevovaly, stejně jako v případě 5% roztoku, deformace a zvětšil se průměr. Obr. 21b ilustruje počínající tvorbu vláken mezi kulovitými částicemi. Při koncentraci roztoku 15% PVP v ethanolu se průměr částic rapidně zvětšil. Při takto vysoké koncentraci již však opět docházelo k tvorbě vláken, jak je zobrazeno na obr. 20c. Poslední, 15% roztok PVP rozpuštěný v isopropanolu vykazoval jak deformované kulovité částice, tak formaci vlákenné struktury v dosud největší míře. Výsledná struktura je zobrazena na obr. 21c.

*Tab. 4a Porovnání parametrů výsledných částic PVP rozpuštěných v ethanolu*

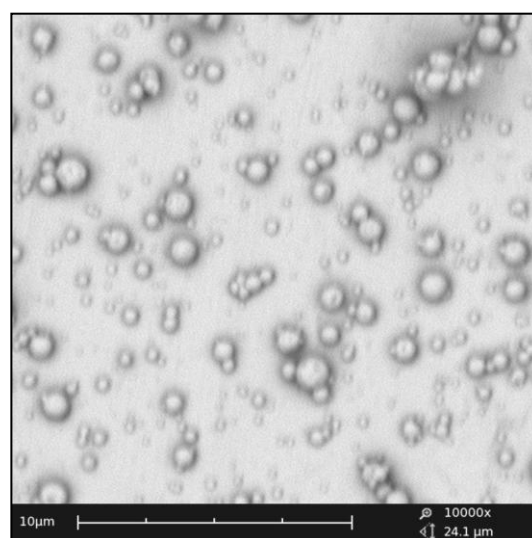
Parametr [nm]	5%	10%	15%
Průměr	691,96	746,51	1140,81
Směrodatná odchylka	143,73	243,22	276,21
Nejmenší hodnota	389,06	345,43	650,04
Největší hodnota	1011,98	1440,19	1775,39

*Tab. 4b Porovnání parametrů výsledných částic PVP rozpuštěných v isopropanolu*

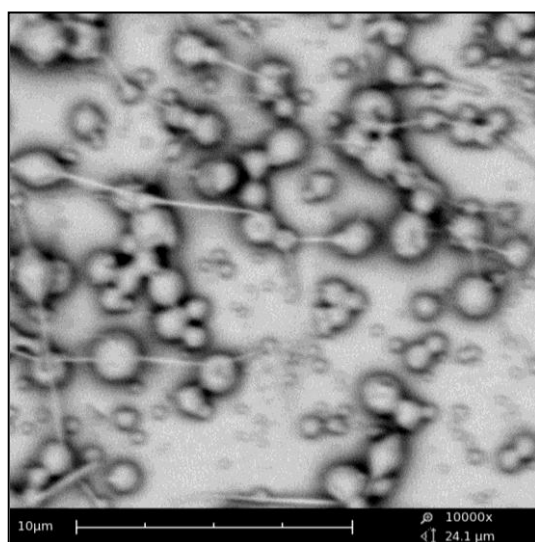
Parametr [nm]	5%	10%	15%
Průměr	1229,5	1735,49	1758,95
Směrodatná odchylka	446,34	600,73	952,79
Nejmenší hodnota	566,2	758,08	531,63
Největší hodnota	2379,75	2893,75	3713,42



**a**



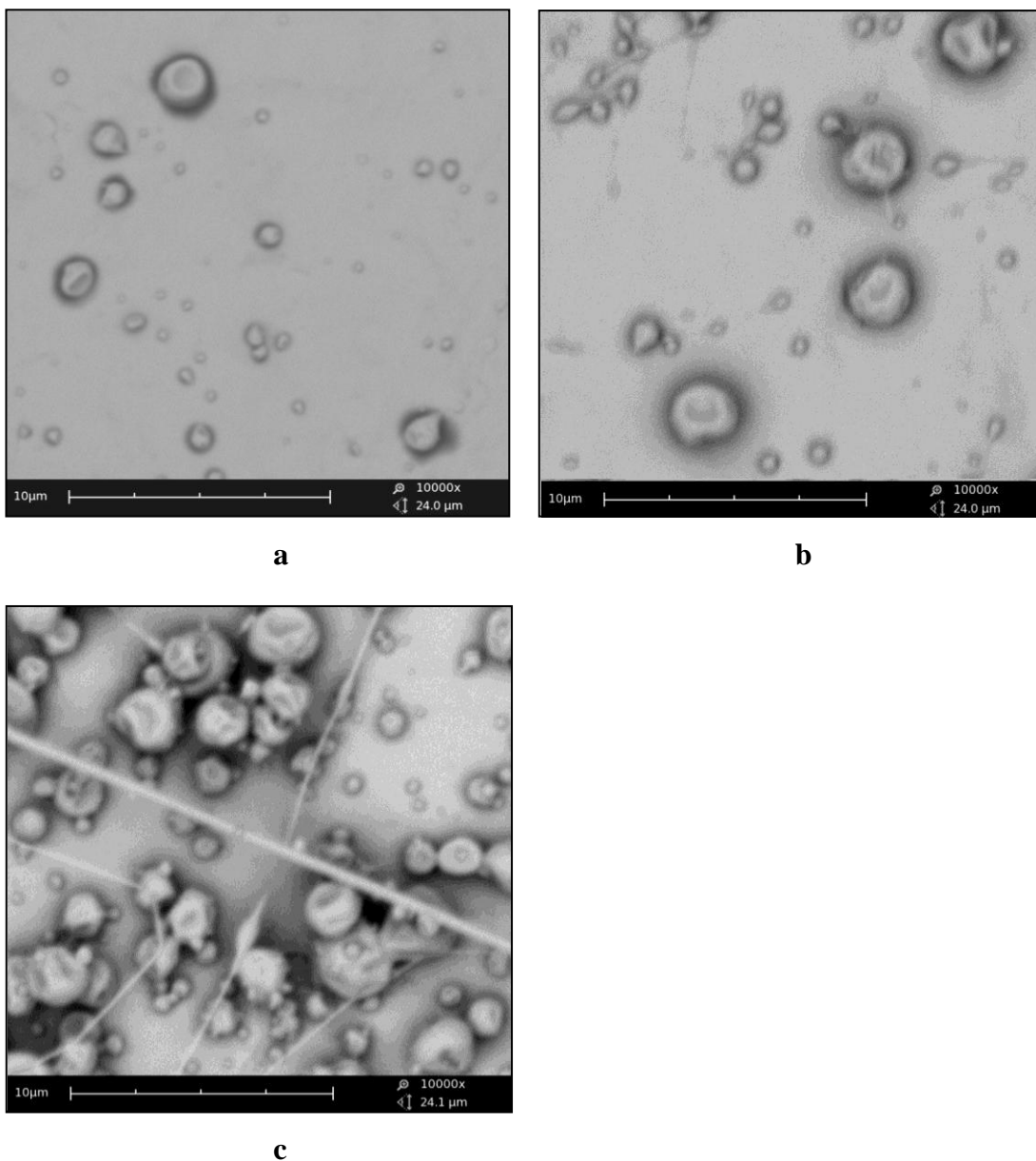
**b**



**c**

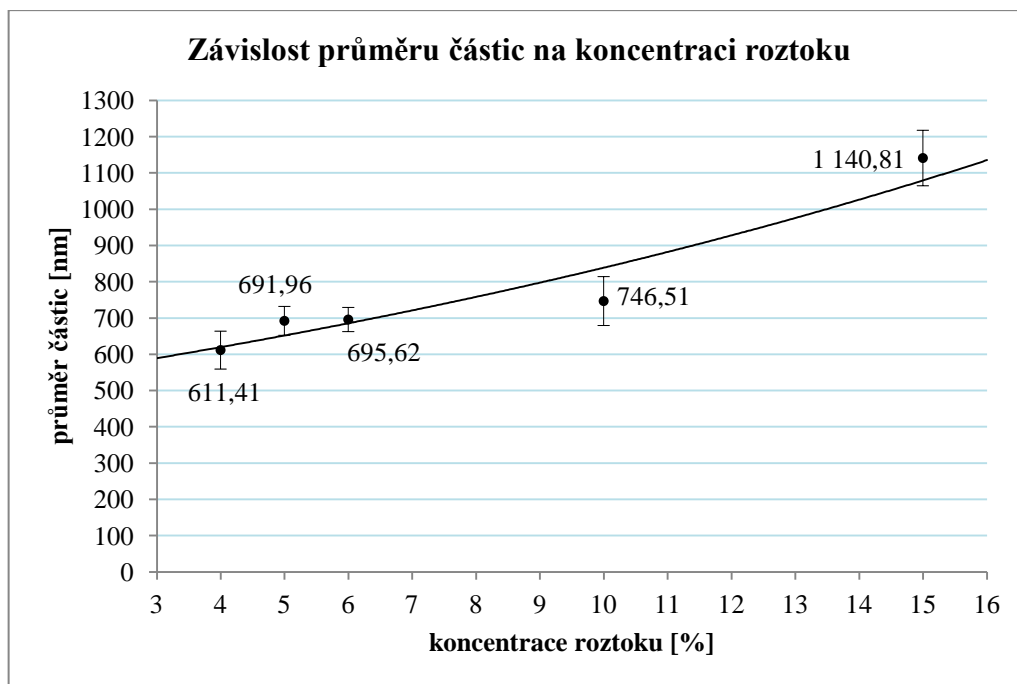
*Obr. 20 Snímky SEM: Částice PVP rozpuštěné v ethanolu při koncentraci: a) 5%  
b) 10% c) 15%. Zvětšeno 10 000x*





*Obr. 21 Snímky SEM: Částice PVP rozpuštěné v isopropanolu při koncentraci: a) 5%  
b) 10% c) 15%. Zvětšeno 10 000x*

Z tab. 4 a obr. 20 a 21 je zřejmé, že na průměr částic má velký vliv koncentrace roztoku a s ní spojená viskozita. Protože byla pro následnou enkapsulaci vybrána koncentrace roztoku 5%, bylo provedeno také měření průměru částic v okolí této hodnoty, konkrétně pro 4% a 6% roztoky. Závislost koncentrace částic na výsledném průměru je vynesena do grafu 1. Hodnoty dynamické viskozity a povrchová napětí jednotlivých roztoků jsou obsaženy v přílohách A a B.



*Graf 1 Závislost průměru částic na koncentraci roztoku*

#### 4.4 Enkapsulace částic do polymeru

Jako částice pro enkapsulaci látek do 5% roztoku PVP byly zvoleny fullereny  $C_{60}$ . Připraveny byly dva roztoky. První obsahoval fullereny  $C_{60}$  s OH modifikací s množstvím 1,25 hm. % celkového objemu roztoku, druhý obsahoval čisté fullereny  $C_{60}$  ve stejném množství. Před přidáním polymeru do roztoku bylo provedeno dispergování pomocí ultrazvukového homogenizátoru, po dobu jedné minuty, jelikož deriváty fullerenů s OH modifikací tvoří poměrně velké aglomeráty. Čistá forma  $C_{60}$  sice nevytvářela aglomeráty, nicméně rozptýlení částic ve směsi probíhalo hůře a snadno docházelo k sedimentaci. Následně byl do roztoku přidán PVP a bylo provedeno míchání na magnetickém míchadle.

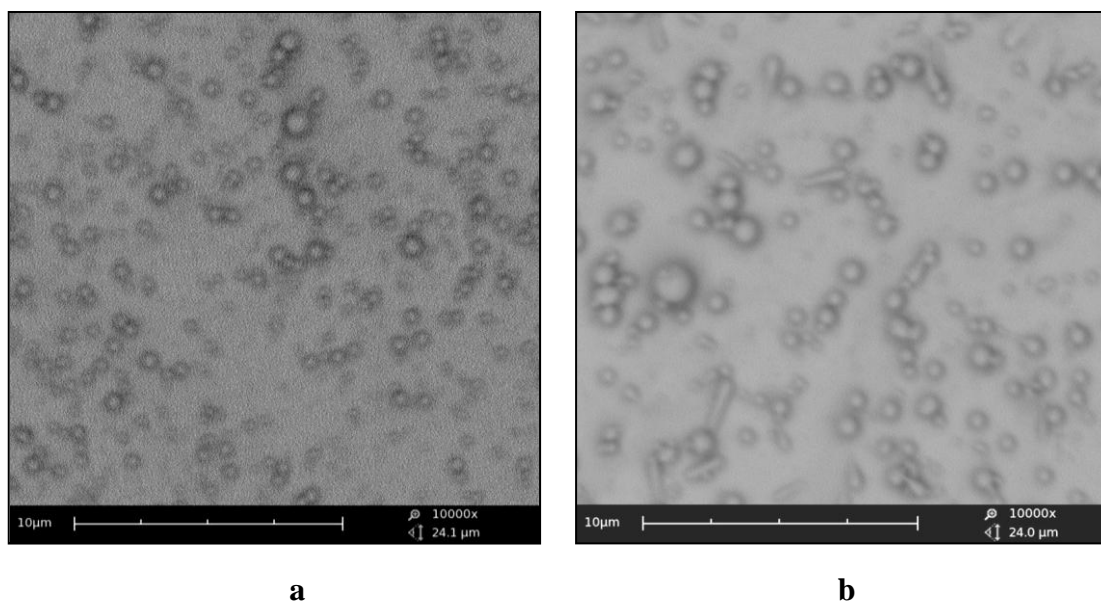
Oba roztoky byly poté ihned elektrostaticky rozprášeny za pomoci zařízení s tyčkou, popsaném v kap. 4.2.1, aby byla eliminována opětovná sedimentace částic u dna roztoku. Aplikované napětí bylo zvýšeno na 20 kV, jelikož při 15 kV nebyla dosažena kritická intenzita elektrostatického napětí a nedocházelo k rozprašování roztoku. Vzdálenost mezi elektrodami zůstala stejná, tedy 10 cm. Experiment probíhal při teplotě 19,6°C a relativní vlhkosti vzduchu 35%.

#### 4.4.1 Analýza vzorků rastrovacím elektronovým mikroskopem

Vzhledem ke skutečnosti, že rastrovací elektronový mikroskop neodhalí inkorporované částice uvnitř polymeru, byla tímto způsobem zjišťována pouze velikost vyprodukovaných částic. Porovnání hodnot fullerenu  $C_{60}$  s OH modifikací a čistých  $C_{60}$  vykazuje tab. 5. Z této tabulky je patrná menší velikost částic fullerenu  $C_{60}$  s OH modifikací. Toto měření bylo zopakováno u stovky náhodně vybraných částic celkem třikrát, na dvou různých vzorcích rozprašovaných při dvou různých teplotách a relativních vlhkostech vzduchu. Celkový počet měření byl tedy šest. Výsledná hodnota fullerenu  $C_{60}$  OH byla vždy menší než v případě fullerenu  $C_{60}$ . Tabulka vykazuje průměrnou hodnotu ze všech šesti měření stovky částic. Snímky ze SEM jsou zobrazeny na obr. 22.

Tab. 5 Porovnání velikosti částic čistých fullerenu  $C_{60}$  a  $C_{60}$  s OH modifikací

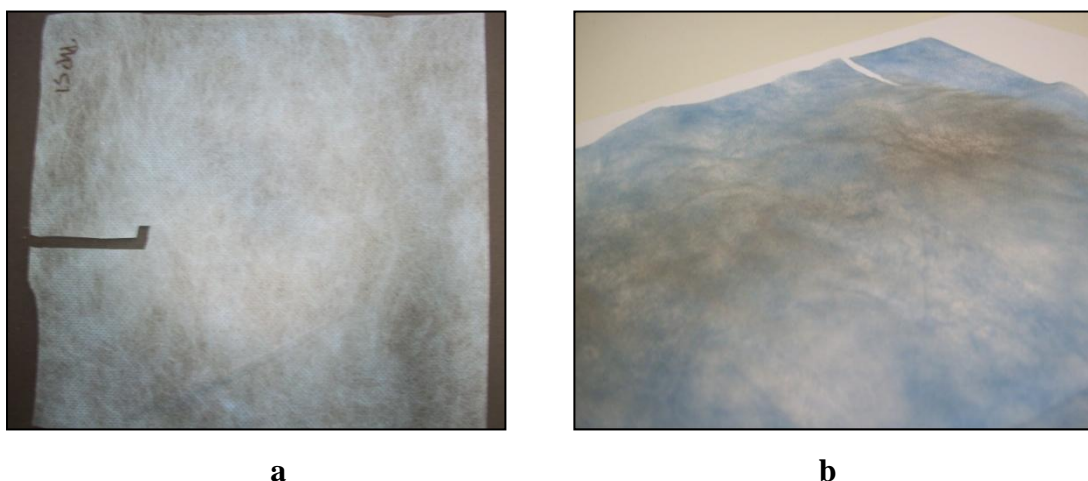
Parametr [nm]	$C_{60}$	$C_{60}$ OH
Průměr	687,79	609,81
Směrodatná odchylka	166,96	179,6
Nejmenší hodnota	407,99	385,44
Největší hodnota	1470,76	826,57



Obr. 22 Snímky SEM: a) fullereny  $C_{60}$  OH b) fullereny  $C_{60}$ . Zvětšeno 10 000x

#### 4.4.2 Analýza inkorporovaných částic

Částice fullerenu složené pouze z atomů uhlíku a enkapsulované v polymerním obalu lze identifikovat za použití Ramanovy spektroskopie, popsané v kap. 4.2.5. Vzorky byly proto odeslány do Budapešťské Univerzity technologie a ekonomie na testování. V době odevzdání této práce však bohužel výsledky nebyly k dispozici. Přítomnost fullerenu lze však pouhým vizuálním pozorováním potvrdit, jelikož dochází ke změně barvy naprášených částic. Polyvinylpyrrolidon má bílou až světle béžovou barvu, zatímco částice fullerenu mají barvu černou - obr. 23. Ve směsi proto vytváří hnědou kombinaci, jak je patrné z obr. 23b. Tento vizuální test však není průkazný, proto byly vzorky odeslány na analýzu Ramanovou spektroskopií.



*Obr. 23 Porovnání vzorků: a) 5% roztok PVP s patrným bílým kruhem naprášených částic b) 5% PVP a 1,25 hm. % fullerenu C<sub>60</sub> OH vytvářející hnědou kombinaci*

#### 4.5 Kombinace elektrospinningu a elektrosprayingu

Kombinování obou technologií probíhalo dvěma způsoby. Při prvním způsobu bylo použito zařízení pro kombinaci elektrospinningu a elektrosprayingu popsané v kapitole 4.2.2 s otáčejícím se válečkem jako kolektorem. V druhém případě nebyl kolektor přítomen vůbec a výsledný produkt byl zachytáván na podkladovou textilií ručně.

#### 4.5.1 Kombinace technologií s kolektorem

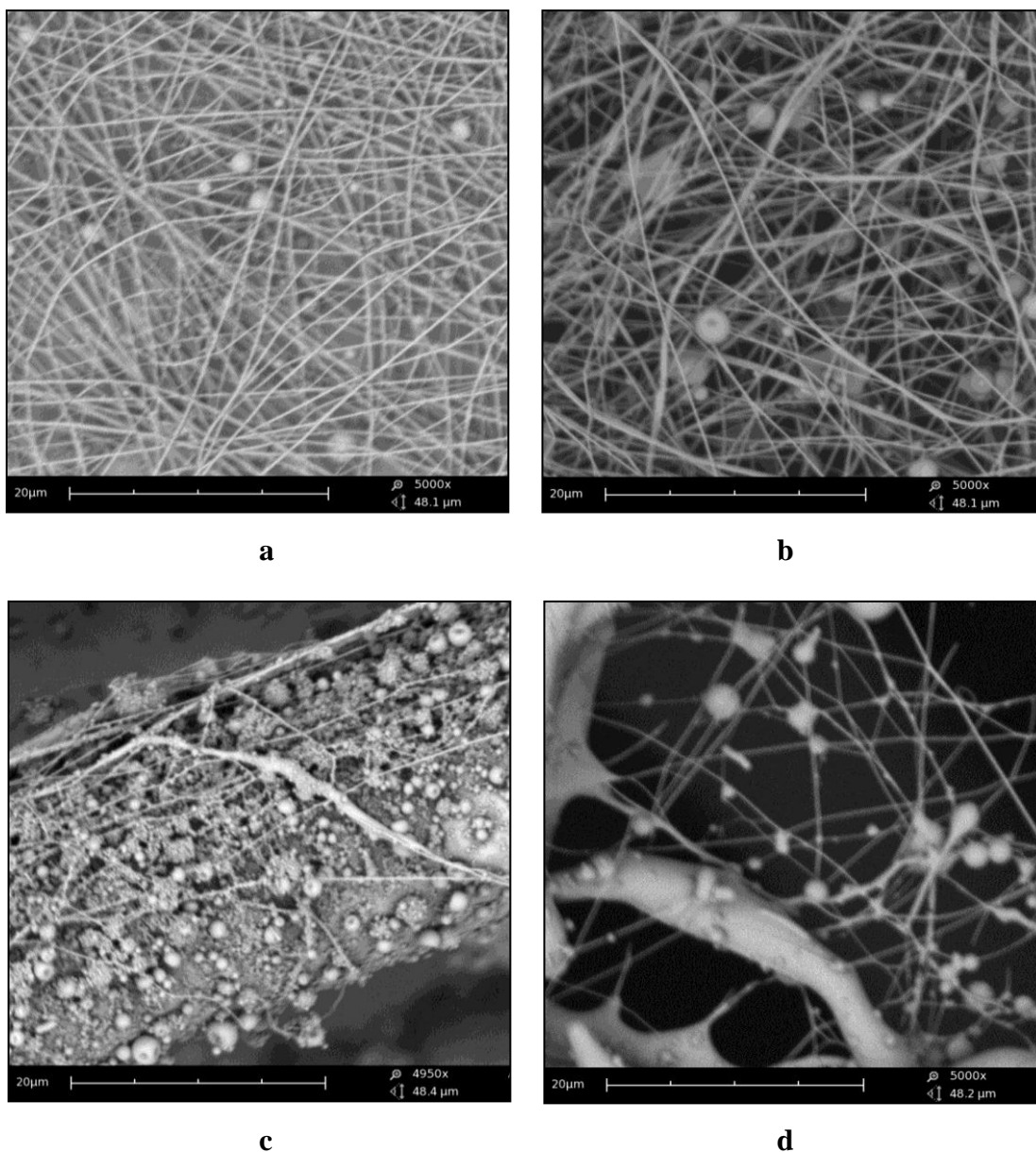
Pro část elektrosponingu byl vybrán 14% roztok PCL a 10% roztok PVA, v části elektrosprayingu byly použity oba již připravené roztoky s fullereny  $C_{60}$ , které byly před použitím znova rozdispergovány pomocí ultrazvukového homogenizátoru po dobu 30s. V tab. 6 jsou pro přehlednost uvedeny technologické parametry obou kombinovaných procesů.

*Tab. 6 Technologické parametry při kombinaci procesů s kolektorem*

Parametr	Jednotka	PCL	PVA	$C_{60}$ OH	$C_{60}$
Vzdálenost mez elektrodami	cm	20	20	15	15
Rozdíl potenciálů	kV	25	25	20	20
Rychlost dávkování	ml/hod	2	2	4	4
Teplota vzduchu	°C	20	20	20	20
Relativní vlhkost vzduchu	%	35	35	35	35

#### Analýza elektronovým mikroskopem

Snímky vyrobených nanokompozitních vrstev jsou zobrazeny na obr. 24. Z těchto obrázků je zřejmé, že polyvinylalkohol vytváří jemnější nanovláknennou vrstvu s homogenní strukturou, než PCL. Rozdílná struktura obou uspořádání však nabízí určité porovnání vyprodukovaných vrstev. Při kombinaci nanočástic s vlákny PVA docházelo k prolínání obou technologií a vyrobené nanočástice byly umístěny uvnitř mezivláknenných pórů. Naproti tomu při kombinaci elektrosprayingu s nanovláknem PCL nebyla vrstva vláken souměrná a vytvářela se slinutá místa. PCL mělo sklony k vytváření perličkového defektu a proto byly částice PVP s fullereny velmi špatně odlišitelné od kuliček PCL. Nanočástice ulpívaly spíše na vláknech podkladového spunbondu než na vláknech PCL. Velikost částic vyprodukovaných ze stříkačky byla větší než při použití tyčky. Jak je patrné z obrázků 24a a 24b, částice 5% roztoku PVP s fullereny  $C_{60}$  vykazovaly opět menší rozměry než částice 5% roztoku PVP s fullereny  $C_{60}$  s OH modifikací. Více snímků je obsahem přílohy C.



*Obr. 24 Snímky SEM: Nanokompozitní vrstvy s kolektorem. a) částice 1,25 hm. % C<sub>60</sub> OH v 5% PVP + vlákna 10% PVA b) částice 1,25 hm. % C<sub>60</sub> v 5% PVP + vlákna 10% PVA , c) částice 1,25 hm. % C<sub>60</sub> OH v 5% PVP + vlákna 14% PCL d) částice 1,25 hm. % C<sub>60</sub> v 5% PVP + vlákna 14% PCL. Zvětšeno 5000x*

Přibližné hodnoty průměru částic jsou uvedeny v tab. 7. Měření jsou však v případě vlákenné vrstvy PVA ovlivňována prolínáním vláken s částicemi. Průměr byl měřen na více snímcích z důvodu malého počtu částic ve vlákenné vrstvě PVA a z něho byla vypočtena průměrná hodnota. V případě PCL byly měřeny převážně částice ulpívající na vláknech spunbondu, jelikož byly ve vláknech obtížně rozeznatelné od defektů PCL.

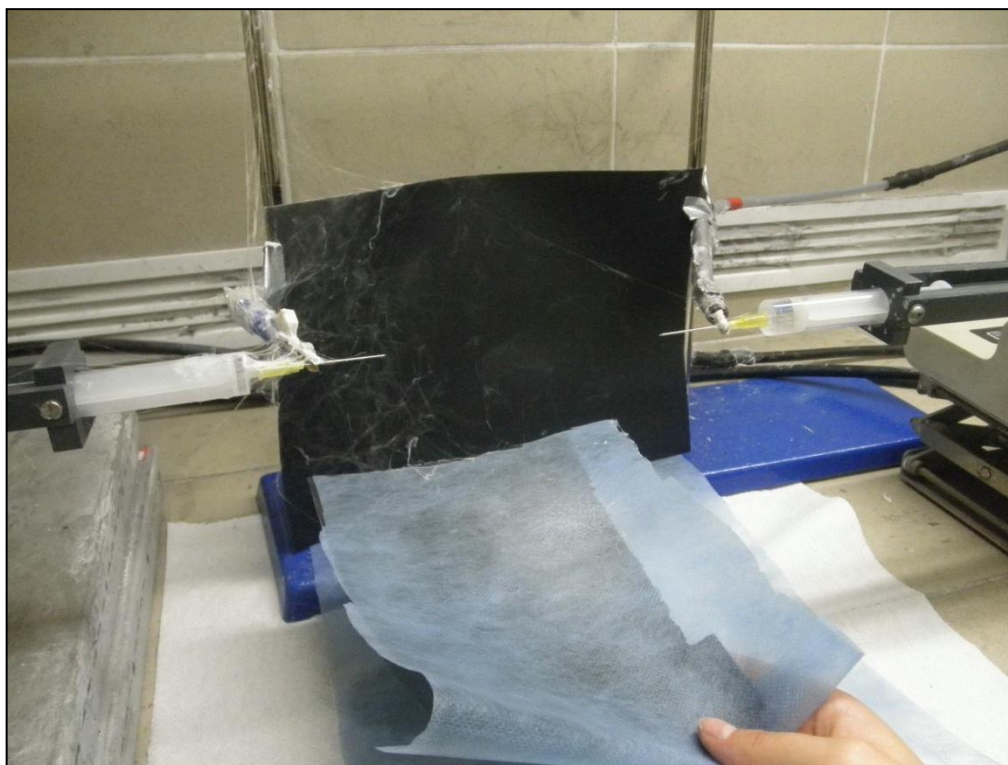
Tab. 7 obsahuje tato měření: a) částice 1,25 hm. % C<sub>60</sub> OH v 5% PVP + vlákna 10% PVA b) částice 1,25 hm. % C<sub>60</sub> v 5% PVP + vlákna 10% PVA , c) částice 1,25 hm. % C<sub>60</sub> OH v 5% PVP + vlákna 14% PCL d) částice 1,25 hm. % C<sub>60</sub> v 5% PVP + vlákna 14% PCL

*Tab. 7 Srovnání průměrů částic ve vlákenné vrstvě*

Parametr [nm]	a	b	c	d
Průměr	1214,41	1379,84	934,92	1568,64
Směrodatná odchylka	326,72	597,28	356,83	479,14
Nejmenší hodnota	558,15	418,01	423,35	692,64
Největší hodnota	2541,95	3255,13	1861,1	2617,09

#### **4.5.2 Kombinace technologií bez kolektoru**

Kombinování obou technologií bez použití kolektoru je zobrazeno na obr. 25. Vzhledem ke skutečnosti, že nebyl použit kolektor a výsledné produkty byly zachytávány na podkladový materiál ručně, bylo nebezpečné používat v části elektrosprayingu fullereny, které by se tak mohly uvolňovat do okolí. Tento pokus byl proveden spíše jako doplňkový k předchozí technologii. Na obr. 25 je znázorněna sestava horizontálně umístěných jehel bez kolektoru s ručním zachytáváním vrstvy na podkladovou textilií. Celé zařízení je identické s popisem zařízení pro kombinaci elektrospinningu a elektrosprayingu uvedené v kap. 4.2.2. s výjimkou umístění kolektoru mezi jehlami.



*Obr. 25 Kombinace elektrosprayingu a elektrosprayingu bez použití kolektoru*

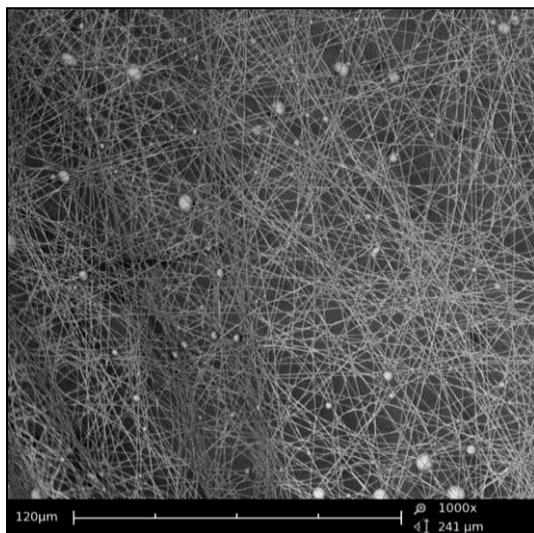
V části elektrosprayingu byl použit 5% roztok PVP. Pro elektrospraying byl zvolen 10% roztok PVA, vzhledem k jeho dobré produkci jemných vláken. Bylo provedeno několik pokusů s různým nastavením parametrů celé technologie. Především byla měněna vzdálenost mezi jehlami, rychlost dávkování polymerních roztoků a intenzita napětí. Jako optimální se jevila vzdálenost mezi jehlami 12 cm. Při této vzdálenosti docházelo ke střetu vláken a částic zhruba uprostřed mezi jehlami. Jelikož setrvačnost tělesa je tím větší, čím větší má těleso hmotnost, můžeme z této definice usoudit, že na těžší vlákna (v porovnání s lehčími částicemi) působila větší setrvačná síla, která při střetu obou produktů způsobovala pohyb vláken směrem k druhé jehle. Opačná polarita napětí však působila proti setrvačné síle, proto docházelo k rozmítání vrstvy do okolí.

Rychlost dávkování pro elektrospraying byla nastavena na 6 ml/hod, pro elektrospraying 1 ml/hod. Napětí na kladné elektrodě (jehle s roztokem PVP) bylo průměrně 13 kV, na záporné (jehle s roztokem PVA) přibližně 6 kV. Tyto hodnoty napětí byly během provádění pokusu několikrát měněny, aby bylo dosaženo střetu obou produktů přibližně uprostřed mezi jehlami. Hodnoty napětí byly nastavovány v rozmezí  $\pm 2$  kV vždy na jedné z elektrod.

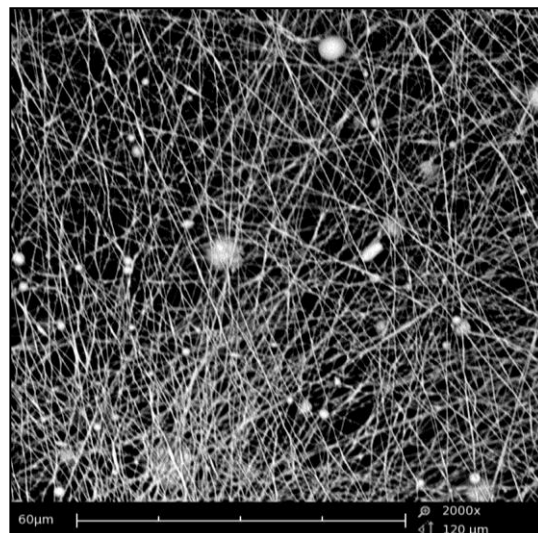


## Analýza elektronovým mikroskopem

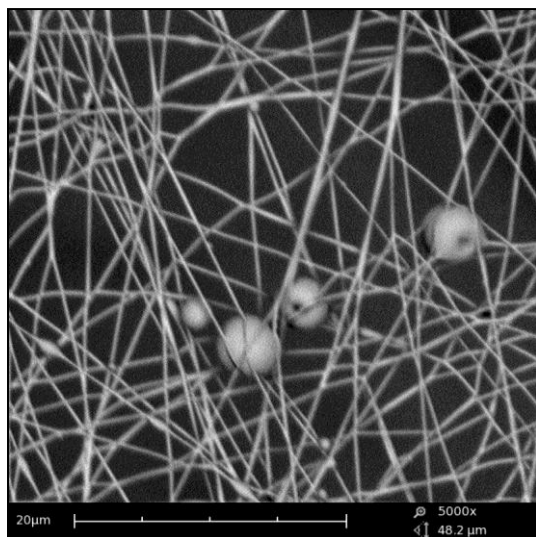
Na obr. 26 jsou snímky SEM vyprodukovaných vrstev. Jak je z obrázků zřejmé, vyrobené částice měly v porovnání s předešlými technologiemi obrovské rozměry. Zajímavá je však struktura, kdy v nanovláknenné síti jsou zapletené polymerní částice.



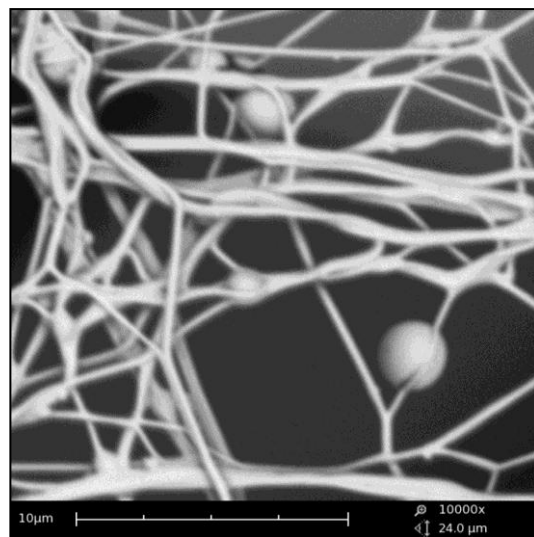
**a**



**b**



**c**



**d**

*Obr. 26 Snímky SEM: Nanokompozitní vrstvy 5% roztoku PVP a 10% roztoku PVA bez kolektoru. a) zvětšeno 1000x, b) zvětšeno 2000x, c) zvětšeno 5000x d) zvětšeno 10 000x*

## Závěr

Bakalářská práce byla zaměřena na výrobu modifikovaných nanokompozitních materiálů kombinací elektrostatického zvlákňování a sprejování. První část práce byla zaměřena na hledání vhodného polymerního materiálu a rozpouštědlového systému pro výrobu jemných částic elektrostatickým rozprašováním. V teoretické části práce byly shrnuty parametry ovlivňující vlastnosti vyrobených částic, které byly následně využity při hledání vhodného polymeru a rozpouštědlového systému pro technologii elektrosprayingu. Jako nejoptimálnější se pro část rozprašování jevilo použití 5% polymerního roztoku polyvinylpyrrolidonu rozpuštěného v ethanolu, který vytvářel submikronové částice. Po zjištění optimálních parametrů procesu byla dalším krokem enkapsulace aktivních látek do polymerního obalu. Pro analýzu inkorporovaných částic byly zhotoveny vzorky, které byly odeslány na identifikaci Ramanovou spektroskopií. V době odevzdání bakalářské práce však výsledky nebyly k dispozici. Dalším krokem experimentu byla výroba nanokompozitních materiálů kombinací technologií elektrospinningu a elektrosprayingu. Pro elektrospinning byl vybrán 10% polymerní roztok polyvinylalkoholu vzhledem k jeho schopnosti vytvářet téměř vždy homogenní vrstvu vláken. V tomto procesu byl použit také 14% roztok poly( $\epsilon$ -kaprolaktonu), který vytvářel spíše perličkové defekty, jenž nebyly v některých případech rozeznatelné od částic polyvinylpyrrolidonu.

Z výsledků dosažených v této práci lze konstatovat, že kombinací elektrospinningu a elektrosprayingu došlo k vytvoření zcela nového materiálu, jehož vlastnosti mohou mít široké uplatnění ve zdravotnictví, elektronice, filtraci apod. Dosavadní technologie zvlákňování z polymerní disperze byla omezena množstvím, které je možné do vláken umístit. Způsobem vyvinutým v této práci je však možné vytvořit materiál s obsahem aktivních látek závislým pouze na množství částic inkorporovaných do mezivlákněných prostor nanovláken. Při vyhovujících podmínkách může být toto množství částic neomezené. Zároveň lze za použití vhodného rozpouštědlového systému ovlivňovat velikost kapsulí.

## Literatura

- [1] RAMAKRISHNA, S. a kol. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. New Jersey: World Scientific Publishing Company, 2005. 396 s. ISBN 9812564152.
- [2] HAGHI, A. K. *Electrospinning of Nanofibers: From Introduction to Application*. Nova Science Publishers, Inc., 2011. 175 s. ISBN 1611228656.
- [3] RŮŽIČKOVÁ, J. *Elektrostatické zvlákňování nanovláken*. Liberec: TUL, 2004. 54 s. ISBN 8070838671.
- [4] JAWOREK, A. Micro- and Nanoparticle Production by Electrospraying. *Powder Technology*, 2007, vol. 176, no. 1, s. 18–35.
- [5] GILBERT, W. *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure (On the Magnet and Magnetic Bodies, and on That Great Magnet the Earth)*. London: Peter Short, 1600.
- [6] RAYLEIGH, L. On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity. *Philosophical Magazine*, 1882, vol. 14, no. 87, s. 184–186.
- [7] GOMEZ, A. a TANG, K. Charge and Fission of Droplets in Electrostatic Sprays. *Physics of Fluids*, 1994, vol. 6, no. 1, s. 404–414.
- [8] ZELENY, J. The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces. *Physical Review*, 1914, vol. 3, no. 2, s. 69–91.
- [9] ZELENY, J. On the Conditions of Instability of Electrified Drops with Applications to the Electrical Discharge from Liquid Points. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1915, vol. 18, s. 71–83.
- [10] ZELENY, J. Instability of Electrified Liquid Surfaces. *Physical Review*, 1917, vol. 10, no. 1, s. 1–6.
- [11] TAYLOR, G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, 1964, vol. 280, no. 1382, s. 383–397.

- [12] TAYLOR, G. The Force Exerted by an Electric Field on a Long Cylindrical Conductor. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, 1965, vol. 291, s. 145–158.
- [13] TAYLOR, G. Electrically Driven Jets. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, 1969, vol. 313, no. 1515, s. 453–475.
- [14] HARTMAN, R. P. A. a kol. Jet Break-Up in Electrohydrodynamic Atomization in the Cone-Jet Mode. *Journal of Aerosol Science*, 2000, vol. 31, no. 1, s. 65–95.
- [15] Virginia Polytechnic Institute and State University, Department of Chemical Engineering. *Electrospinning*, Virginia, 2007.
- [16] JAWOREK, A. Nanocomposite Fabric Formation by Electrospinning and Electrospaying Technologies. *Journal of Electrostatics*, 2009, vol. 67, no. 2–3, s. 435–438.
- [17] KREBSOVÁ, M. *Nauka o polymerech*. Liberec: VŠST, 1978. 223 s.
- [18] MORAWETZ, H. *Macromolecules in Solution*. 2. vydání. New York: Krieger Pub Co., 1983. 549 s. ISBN 0898746590.
- [19] LUKÁŠ, D. a kol. Physical Principles of Electrospinning (Electrospinning as a Nano-Scale Technology of the Twenty-First Century). *Textile Progress*, 2009, vol. 41, no. 2, s. 59–140.
- [20] HAGER, B. L. a BERRY G. C. Moderately Concentrated Solutions of Polystyrene. I. Viscosity as a Function of Concentration, Temperature, and Molecular Weight. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1982, vol. 20, no. 5, s. 911–928.
- [21] FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press, 1953. 688 s. ISBN 0801401348.
- [22] TANFORD, C. *Physical Chemistry of Macromolecules*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1961. 710 s. ISBN 0471844471.
- [23] RAI, P. a ROSEN, S. L. An Empirical Relation Between the Mark-Houwink–Sakurada Constants. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1997, vol. 35, no. 12, s. 1985–1987.

- [24] JIRSÁK, O. *Netkané textilie*. Liberec: TUL, 2003. 129 s. ISBN 8070837462.
- [25] BARTOVSKÁ, L. a ŠIŠKOVÁ, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Praha: VŠCHT, 2010. 262 s. ISBN 8070807453.
- [26] ADAMSON, A. W. a GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1997. 808 s. ISBN 0471148733.
- [27] SHCHUKIN, E. D. a kol. *Colloid and Surface Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2001. 747 s. ISBN 0444500458.
- [28] SMITH, D. P. H. The Electrohydrodynamic Atomization of Liquids. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1986, vol. 22, no. 3, s. 527–535.
- [29] ČMELÍK, M. a kol. *Fyzikální tabulky*. Liberec: TUL, 2005. 60 s. ISBN 8073720094.
- [30] DROZIN, V. G. The Electrical Dispersion of Liquids. *Journal of Colloid Science*, 1955, vol. 10, no. 2, s. 158–164.
- [31] GRIMMER, J. *Organická rozpouštědla*. Praha: SNTL, 1956. 200 s.
- [32] PLATEAU, J. *Experimental and Theoretical Statics of Liquids Subject to Molecular Forces Only*. London: Trübner and Co., 1873.
- [33] BRESLOUER, O. *Rayleigh-Plateau Instability: Falling Jet: Analysis and Applications*. New Jersey: Princeton University, 2010. 22 s.
- [34] LUKÁŠ, D. a kol. *Rayleighova nestabilita kapalinových filmů pokrývajících vlákno*. Liberec: TU v Liberci, 2004. 16 s.
- [35] QIN, X. H. a kol. Effect of LiCl on Electrospinning of PAN Polymer Solution: Theoretical Analysis and Experimental Verification. *Polymer*, 2004, vol. 45, no. 18, s. 6409–6413.
- [36] LUKÁŠ, D. *Fyzikální principy elektrostatického zvlákňování*. Přednáška. Liberec: TU v Liberci, 2009. 9 s.
- [37] HAAF, F. a kol. Polymers of N-vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses. *Polymer Journal*, 1985, vol. 17, no. 1, s. 143–152.
- [38] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vydání. Praha: VŠCHT v Praze, 2006. 280 s. ISBN 8070806176.

- [39] Vinyl Acetate, Polyvinyl Acetate and Polyvinyl Alcohol. In *Some Monomers, Plastics, and Synthetic Elastomers, and Acrolein*. World Health Organization International Agency for Research on Cancer, 1979, Lyon, France, vol. 19, s. 341–366.
- [40] LABET, M. a THIELEMANS, W. Synthesis of Polycaprolactone: a Review. *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, s. 3484–3504.
- [41] HERMANOVÁ, S. a kol. Novel Triazole-based Aluminium Complex for Ring-Opening Polymerization of Lactones. *Polymer Bulletin*, 2011, vol. 67, no. 9, s. 1751–1760.
- [42] BAENA, J. R. a kol. Fullerenes in the Analytical Science. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, vol. 21, no. 3, s. 187–198.
- [43] KROTO, H. W. a kol. Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, vol. 318 s. 162–163.
- [44] KRATSCHMER, W. a kol. Solid C<sub>60</sub>: A New Form of Carbon. *Nature*, 1990, vol. 347, s. 354–358.
- [45] SODOMKA, J. *Fullereny – struktura, vlastnosti a perspektivy použití v dopravě*. Habilitační přednášky. Praha: ČVÚT, Dopravní fakulta v Praze, 2003. 28 s. ISBN 8001027848.
- [46] DRESSELHAUS, N. S. a kol. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. London: Academic Press, 1996. 965 s. ISBN 122218200.
- [47] BAKRY, R. a kol. Medicinal Applications of Fullerenes. *International Journal of Nanomedicine*, 2007, vol. 2 no. 4, s. 639–649.
- [48] SIJBESMA, R. a kol. Synthesis of a Fullerene Derivative for the Inhibition of HIV Enzymes. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, vol. 115, no. 15, s. 6510–6512.
- [49] FRIEDMAN, S.H. a kol. Inhibition of the HIV-1 Protease by Fullerene Derivatives: Model Building Studies and Experimental Verification. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, vol. 115, no. 15, s. 6506–6509.
- [50] DA ROS, T. a kol. Biological Applications of Fullerene Derivatives: A Brief Overview. *Croatica Chemica Acta*, 2001, vol. 74, s. 743–755.

- [51] BARTON, K. A Desktop Electrohydrodynamic Jet Printing System. *Mechatronics*, 2010, vol. 20, no. 5, s. 611–616.
- [52] CALVERT, P. Inkjet Printing for Materials and Devices. *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13, no. 10, s. 3299–305.
- [53] PARK, J. U, a kol. High-Resolution Electrohydrodynamic Jet Printing. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, no. 10, s. 782–789.
- [54] CHOI, D. H. a kol. Natural Imaging Corporation. *Electrohydrodynamic Ink Jet Printer and Printing Method* [patent]. 5838349. 17.11.1998.
- [55] ROGERS, J. A. The Board of Trustees of the University of Illinois. *High Resolution Electrohydrodynamic Jet Printing for Manufacturing Systems* [patent]. WO/2009/011709. 22.01.2009.
- [56] CHOI, H. K. a kol. Scaling Laws for Jet Pulsations Associated with High-Resolution Electrohydrodynamic Printing. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, no. 12, s. 123109.
- [57] NEDOVIC, V. An Overview of Encapsulation Technologies for Food Applications. *Procedia Food Science*, 2011, vol. 1, s. 1806–1815.
- [58] WIENER, J. a kol. *Enkapsulace v textilní technologii*. Liberec, TU v Liberci, 2007. 47 s.
- [59] BERANOVÁ, E. a kol. *Derivát fullerenu C<sub>60</sub>: příprava ve vodě rozpustného derivátu fullerenu reakcí s kyselinou peroctovou*. Konference Nanocon 2009. Praha: Státní úřad pro jadernou bezpečnost, 2009, 11 s.
- [60] ECKERTO VÁ, L. a kol. *Elektronová mikroskopie a difrakce: metody analýzy povrchů*. Praha: Academia, 1996. 379 s. ISBN 8020003290.
- [61] DENDISOVÁ, M. a kol. *Ramanova spektrometrie*. Přednáška. Praha: VŠCHT, 2011, 22 s.

## **Seznam příloh**

Příloha A - Hodnoty dynamické viskozity polymerních roztoků

Příloha B - Povrchová napětí polymerních roztoků

Příloha C - Snímky nanokompozitních vrstev

.



## Příloha A - Hodnoty dynamické viskozity polymerních roztoků

*Tab. A1 Dynamické viskozity polymerních roztoků*

Polymerní roztok	Dynamická viskozita [mPa.s]
4% PVP v ethanolu	3,307
	3,558
5% PVP v ethanolu	4,447
	4,136
6% PVP v ethanolu	4,751
	4,776
10% PVP v ethanolu	10,072
	9,676
15% PVP v ethanolu	22,311
	20,940
5% PVP v propanolu	7,361
	7,138
10% PVP v propanolu	18,627
	17,897
15% PVP v propanolu	37,230
	36,144

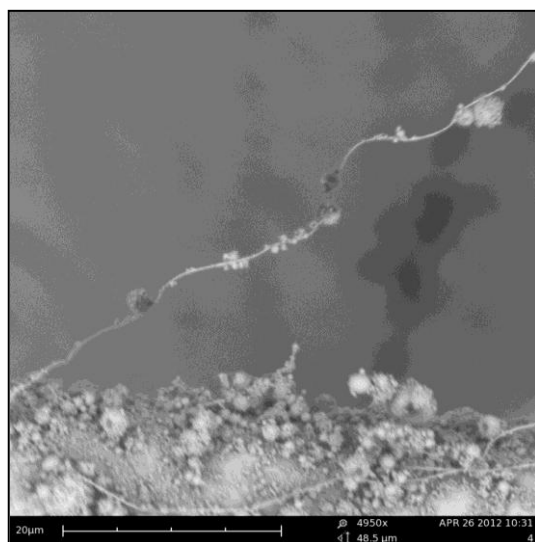
## Příloha B - Povrchová napětí polymerních roztoků

*Tab. B1 Povrchová napětí polymerních roztoků*

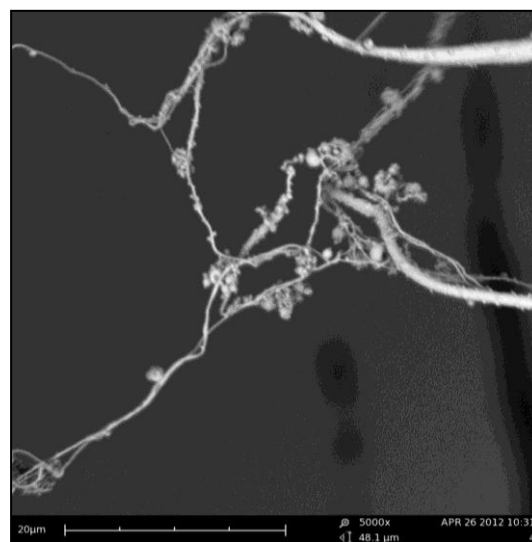
Polymerní roztok	Povrchové napětí [mN/m]
4% PVP v ethanolu	23,45
	23,41
5% PVP v ethanolu	23,56
	23,49
6% PVP v ethanolu	23,39
	23,47
10% PVP v ethanolu	23,51
	23,55
15% PVP v ethanolu	23,66
	23,72
5% PVP v propanolu	21,50
	21,42
10% PVP v propanolu	21,85
	21,92
15% PVP v propanolu	21,54
	21,49
5% PVP ve vodě	67,01
	67,00

## Příloha C - Snímky nanokompozitních vrstev

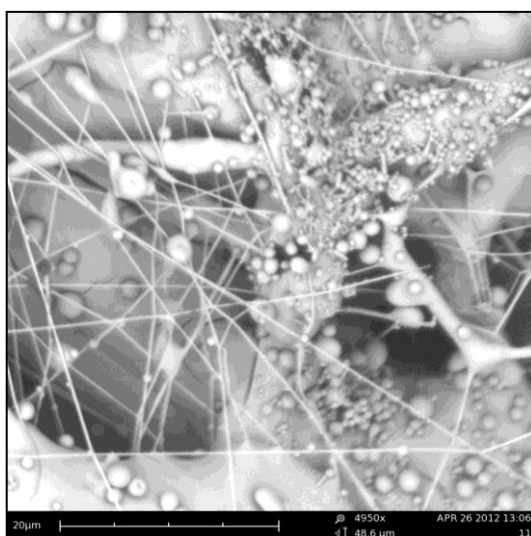
### C1 Výroba nanokompozitních vrstev s nanovlákný polykaprolaktonu



**a**



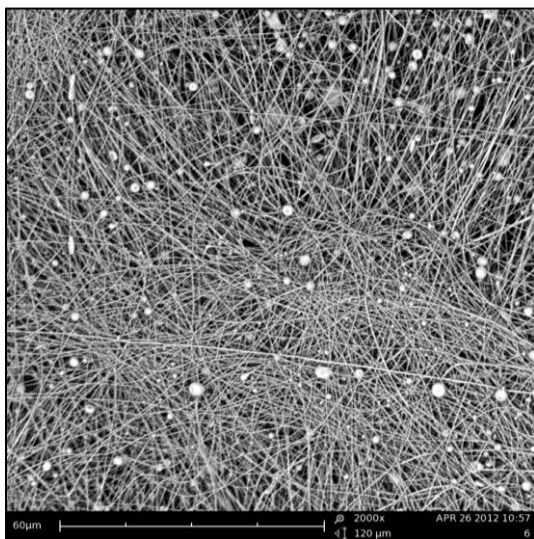
**b**



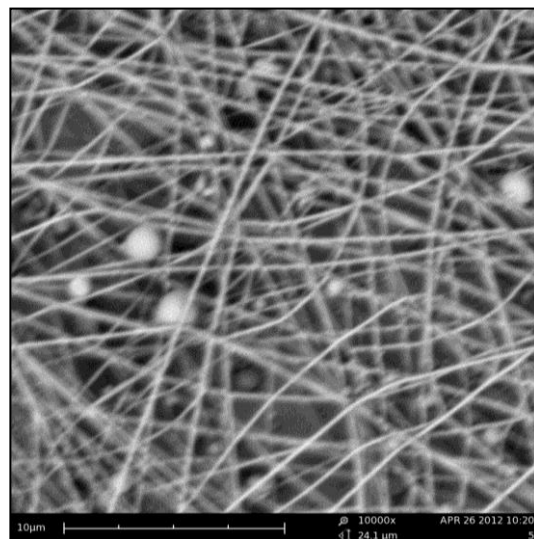
**c**

*Obr. C1 Snímky SEM: Nanokompozitní vrstvy s kolektorem, částice 1,25 nm. % C<sub>60</sub> OH  
v 5% PVP + vlákna 14% PCL. Zvětšeno 5000x*

## C2 Výroba nanokompozitních vrstev s nanovlákný polyvinylalkoholu

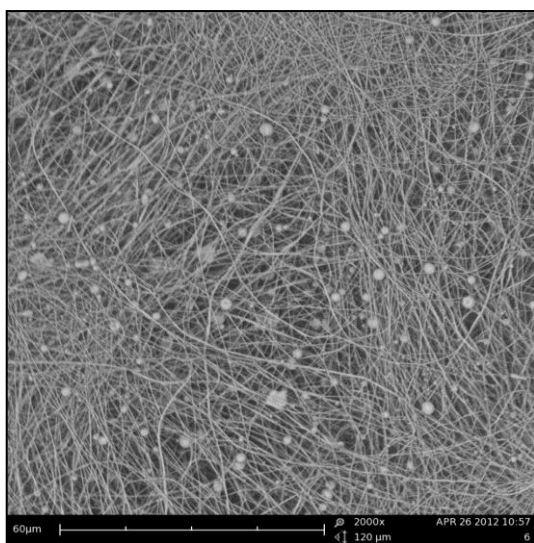


a

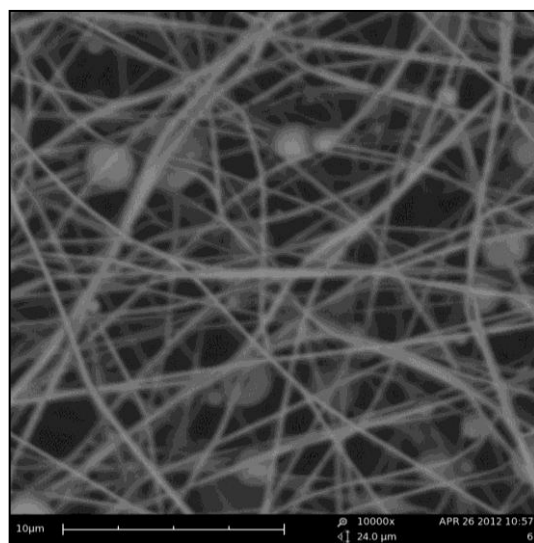


b

Obr. C2 Snímky SEM: Nanokompozitní vrstvy s kolektorem, částice 1,25 hm. %  $C_{60}$  OH v 5% PVP + vlákna 10% PVA. a) zvětšeno 2000x b) zvětšeno 10 000x

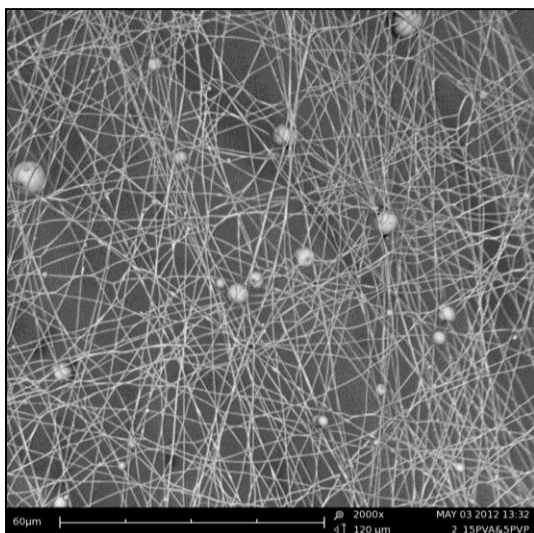


a

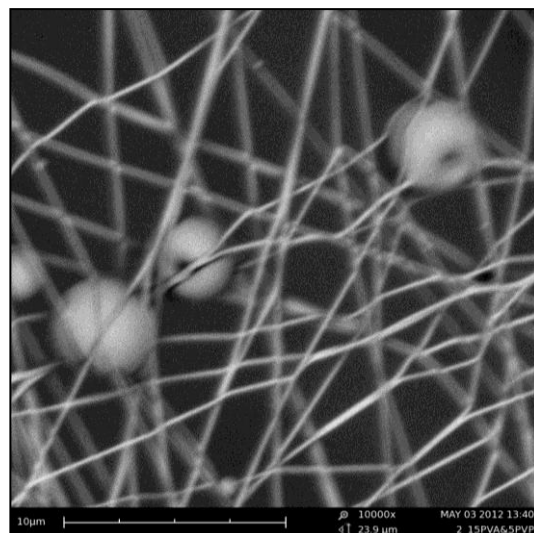


b

Obr. C3 Snímky SEM: Nanokompozitní vrstvy s kolektorem, částice 1,25 hm. %  $C_{60}$  v 5% PVP + vlákna 10% PVA. a) zvětšeno 2000x b) zvětšeno 10 000x



**a**



**b**

*Obr. C4 Snímky SEM: Nanokompozitní vrstvy bez kolektoru, 5% PVP + vlákna 10% PVA. a) zvětšeno 2000x b) zvětšeno 10 000x*